

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C01B 3/58, C10K 1/34	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/29621 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Juni 1999 (17.06.99)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07868</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 3. Dezember 1998 (03.12.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 53 720.0 4. Dezember 1997 (04.12.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DBB FUEL CELL ENGINES GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG [DE/DE]; Neue Strasse 95, D-73230 Kirchheim (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRAUCHLE, Stefan [DE/DE]; Kastanienweg 23, D-88400 Biberach (DE). FREITAG, Oliver [DE/DE]; Stiegelstrasse 8/1, D-73230 Kirchheim (DE). STROBEL, Barbara [DE/DE]; Lindenstrasse 29, D-89160 Dornstadt (DE). WOLFSTEINER, Matthias [DE/DE]; Hauptstrasse 16, D-91793 Alesheim (DE).</p> <p>(74) Anwälte: KOCHER, Klaus-Peter usw.; Daimler-Benz Aktiengesellschaft, FTP - C 106, D-70546 Stuttgart (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	

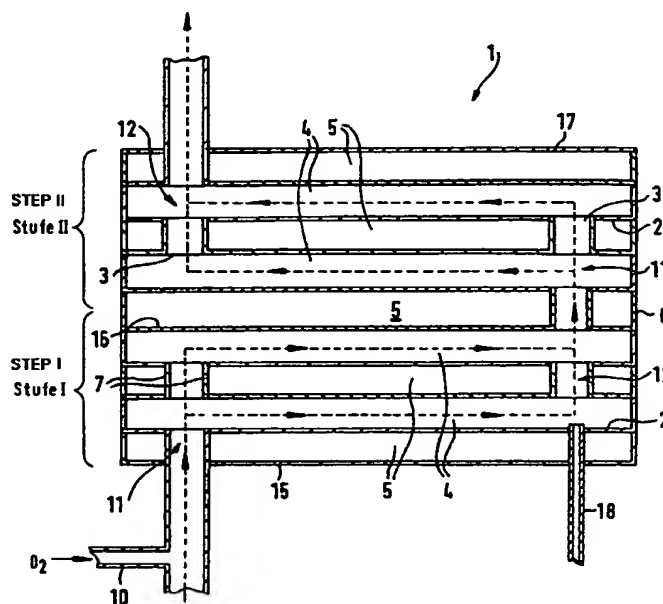
(54) Title: **DEVICE FOR SELECTIVE CATALYTIC OXIDATION OF CARBON MONOXIDE**(54) Bezeichnung: **VORRICHTUNG ZUR SELEKTIVEN KATALYTISCHEN OXIDATION VON KOHLENMONOXID**

(57) Abstract

The invention relates to a plate-shaped device for selective catalytic oxidation of carbon monoxide contained in a hydrogen-rich gas mixture stream, whereby a reaction chamber filled with a catalyst, or a cooling-chamber through which a cooling medium flows is respectively constructed between successively arranged plates. Said chambers are provided with openings for constructing inlet or outlet canals for the gas mixture stream or the cooling medium, whereby the respective reaction or cooling chambers are exclusively flow-connected to the inlet and outlet canals for the gas mixture stream or for the cooling medium. According to the invention, the oxidizing gas is directly guided in the inlet canal for the gas mixture stream. In two-stage devices, a plate without an opening for the inlet canal provided for the gas mixture stream is arranged between the first and the second stage, and the device for delivering the oxidizing gas to the second stage is guided in the outlet canal for the gas mixture stream pertaining to the first stage.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine plattenförmige Vorrichtung zur selektiven katalytischen Oxidation von in einem wasserstoffreichen Gasgemischstrom enthaltenem Kohlenmonoxid, wobei zwischen aufeinanderfolgenden Platten jeweils ein mit Katalysator befüllter Reaktionsraum oder ein von einem Kühlmedium durchströmter Kühlraum ausgebildet ist und mit Öffnungen zur Ausbildung von Zu- beziehungsweise Abführkanälen für den Gasgemischstrom beziehungsweise das Kühlmedium, wobei die Reaktions- beziehungsweise Kühlräume jeweils ausschließlich mit den Zu- und Abführkanälen für den Gasgemischstrom beziehungsweise für das Kühlmedium in Strömungsverbindung stehen. Erfindungsgemäß wird das oxidierende Gas direkt in den Zuführkanal für den Gasgemischstrom geführt. Bei zweistufigen Vorrichtungen ist zwischen der ersten und der zweiten Stufe eine Platte ohne Öffnung für den Gasgemischstrom angeordnet und die Vorrichtung zur Zufuhr des oxidierenden Gases zur zweiten Stufe ist in den Abführkanal für den Gasgemischstrom der ersten Stufe geführt.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

VORRICHTUNG ZUR SELEKTIVEN KATALYTISCHEN OXIDATION VON KOHLENMONOXID

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur selektiven katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid in einem wasserstoffreichen Gasgemischstrom gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Eine gattungsgemäße Vorrichtung in Plattenbauweise, mit der der Kohlenmonoxidanteil im Produktgas eines Wasserdampfreformers verringert werden soll, ist aus der DE 195 44 895 C1 bekannt. Bei dieser Anordnung werden Platten mit Reaktionskammern und Wärmetauscherkammern abwechselnd aufeinandergestapelt. In jeder Platte sind jeweils 4 Durchtrittsöffnungen zur Zu- beziehungsweise Abfuhr des Gasgemischstromes beziehungsweise des Wärmeträgermediums vorgesehen. Um in jeder Stufe Luft mit unterschiedlichem Volumenstrom zuführen zu können, sind zusätzlich an den Stirnseiten der Platten mit den Reaktionskammern Bohrungen vorgesehen, durch die jeweils Luft in die Reaktionsräume zudosiert werden kann. Zur Verteilung der Luft sind jedoch zusätzliche Bauteile vorzusehen.

Weiterhin ist aus der DE 87 09 386 U1 eine Vorrichtung zum Beaufschlagen eines gasdurchströmten Reaktionsraumes mit einem zweiten Gas mit Hilfe einer in Strömungsrichtung des ersten Gases angeordneten Sonde bekannt.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, eine Vorrichtung zur selektiven katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid in einem wasserstoffreichen Gasgemischstrom mit einer

vereinfachten Zuführung und Vermischung für das oxidierende Gas zu schaffen.

Diese Aufgabe wird durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

Die Integration der Zuführung für das oxidierende Gas in den Zuführkanal für den Gasgemischstrom stellt eine fertigungstechnisch einfache und kostengünstige Lösung dar. In einer ersten günstigen Ausführung endet die Zuführung in den Sammelkanal, wo sich kein Katalysatormaterial befindet. Daher kann auf eine zusätzliche Mischstrecke oder Verteilerstrukturen verzichtet werden. Weiterhin ist das Verhältnis der Reaktions- und Kühlräume zueinander hinsichtlich Volumen und/oder Anzahl der Platten beliebig veränderbar.

Eine Integration mehrerer Stufen in eine bauliche Einheit ist problemlos möglich. Dabei bleibt durch die variable Einlaßposition der Zuführung für das oxidierende Gas dennoch eine hohe Flexibilität erhalten. Insgesamt weist die erfindungsgemäße Vorrichtung verbesserte Eigenschaften hinsichtlich Volumenbedarf, Gewicht und Kosten auf.

Durch vorteilhafte Ausbildungen der Vorrichtung zu Zuführung des oxidierenden Gases gelingt eine zuverlässige Homogenisierung des Gasgemischs zwischen jeder einzelnen Stufe.

Weitere Vorteile und Ausgestaltungen der Erfindung gehen aus den Unteransprüchen und der Beschreibung hervor. Die Erfindung ist nachstehend anhand einer Zeichnung näher beschrieben, wobei

Fig. 1 den prinzipiellen Aufbau einer Plattenvorrichtung zur selektiven katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid in einem wasserstoffreichen Gasgemischstrom in Explosionsdarstellung,

- Fig. 2 einen Schnitt durch die Vorrichtung gemäß Fig.1 entlang der Linie A-A für einen zweistufigen Aufbau,
- Fig. 3 einen Schnitt durch die Vorrichtung gemäß Fig.1 entlang der Linie B-B ebenfalls für einen zweistufigen Aufbau,
- Fig. 4 einen Schnitt durch die Vorrichtung gemäß Fig.1 entlang der Linie A-A für einen dreistufigen Aufbau, und
- Fig. 5 einen Schnitt durch die Vorrichtung gemäß Fig.1 entlang der Linie B-B ebenfalls für einen dreistufigen Aufbau,
- Fig. 6 einen Schnitt durch die Vorrichtung gemäß Fig.1 entlang der Linie A-A für einen dreistufigen Aufbau mit einer Sonde,
- Fig. 7 eine vorteilhafte Ausgestaltung einer Sonde gemäß Fig. 4 zeigt und
- Fig. 8 eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung einer Sonde zeigt.

Die in Fig. 1 insgesamt mit 1 gekennzeichnete aber nur teilweise dargestellte Vorrichtung zur selektiven katalytischen Oxidation von in einem wasserstoffreichen Gasgemischstrom enthaltenem Kohlenmonoxid besteht aus einer Vielzahl aufeinander gestapelter Platten 2, wobei sich zwischen benachbarten Platten 2 nach dem Zusammenbau Reaktionsräume 4 beziehungsweise Kühlräume 5 ausbilden. Zur Vereinfachung sind in Fig. 1 lediglich ein Teil der Platten 2 dargestellt. Der Gesamtaufbau der Vorrichtung 1 kann aus den Fig. 2-7 entnommen werden.

Die im Ausführungsbeispiel gezeigte Vorrichtung zur selektiven katalytischen Oxidation, im folgenden als CO-Oxidator 1 bezeichnet, wird vorzugsweise zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus dem Reformat einer Vorrichtung zur Wasserdampfreformierung eines Rohkraftstoffes, beispielsweise Methanol, verwendet. Solche Reformer werden insbesondere zur Wasserstoffherstellung für mobile Brennstoffzellenanwendungen eingesetzt. Insbesondere Brennstoffzellen mit einer protonenleitenden Elektrolytmembran, sogenannte PEM-Brennstoffzellen, reagieren auf Kohlenmonoxidanteile im Wasserstoffgas mit Vergiftungserscheinungen. Daher wird versucht, den Kohlenmonoxidanteil im Wasserstoffgas mit Hilfe eines CO-Oxidators 1 durch selektive katalytische Oxidation des Kohlenmonoxids unter Zugabe von Sauerstoff an einem geeigneten Oxidationskatalysator zu reduzieren. Um den Kohlenmonoxidanteil auf Werte < 50 ppm zu reduzieren werden vorzugsweise mehrstufige CO-Oxidatoren 1 eingesetzt, wobei zu jeder Stufe separat Sauerstoff zugeführt wird.

Obwohl die Erfindung im folgenden anhand eines CO-Oxidators 1 für die Entfernung von Kohlenmonoxid aus dem Produktgas einer Vorrichtung zur Wasserdampfreformierung von Methanol beschrieben wird, soll dadurch der Schutzbereich nicht auf diese Anwendung beschränkt werden.

Der Sauerstoff wird vorzugsweise in Form von Luftsauerstoff in vorbestimmter Menge zugeführt. Hierfür können nicht dargestellte Dosiervorrichtung vorgesehen werden. Als Katalysatormaterial für die selektive katalytische CO-Oxidation eignet sich unter anderem Platin und/oder Ruthenium auf einem Träger aus Zeolith oder Aluminiumoxid. Dieses Katalysatormaterial kann in beliebiger Form in den Reaktionsraum 4 eingebracht werden. Neben der Verwendung von Schüttungen oder Pellets ist es auch möglich, das Katalysatormaterial auf die Plattenoberflächen oder auf Katalysatorträgereinheiten aufzubringen.

Durch die Zugabe von Sauerstoff kommt es in dem Wasserstoff und Kohlenmonoxid enthaltendem Gasgemischstrom zu konkurrierenden Oxidationsreaktionen:



und



Das Katalysatormaterial sowie die Betriebsbedingungen werden derart gewählt, daß die erste Reaktion gegenüber der zweiten Reaktion bevorzugt, also selektiv, abläuft und sich somit zwar der CO-Anteil im Gasgemischstrom verringert, gleichzeitig aber möglichst wenig Wasserstoff verbraucht wird. Da beide Reaktionen exotherm verlaufen ist es notwendig, die entstehende Wärme, beispielsweise mit Hilfe eines Kühlmediums, aus dem CO-Oxidator 1 abzuführen. Hierzu sind im CO-Oxidator 1 Kühlräume 5 vorgesehen.

Entlang des Randes sind auf den Platten 2 jeweils Erhebungen 6 vorgesehen, die beim Zusammenbau jeweils mit der Unterseite der benachbarten Platte 2 in Kontakt kommen, wobei die Erhebungen 6 und die Unterseite der benachbarten Platte 2 mit Hilfe von Dichtungen oder vorzugsweise durch Schweißen gasdicht miteinander verbunden werden. Dadurch entstehen die weiter oben bereits beschriebenen Reaktionsbeziehungsweise Kühlräume 4, 5. In den Platten 2 sind außerdem jeweils Öffnungen 3 - im folgenden als Bohrungen bezeichnet - zur Zu- beziehungsweise Abfuhr des Gasgemischstromes beziehungsweise des Kühlmediums vorgesehen. Weiterhin sind um die Bohrungen 3 teilweise ringförmige Erhebungen 7 angeordnet, die beim Zusammenbau des CO-Oxidators 1 ebenfalls mit der Unterseite der jeweils benachbarten Platte 2 gasdicht verbunden werden. In den Reaktions- beziehungsweise Kühlräumen 4, 5 können weitere Strömungsleitstrukturen vorgesehen werden, die aber zur Vereinfachung in der Zeichnung nicht dargestellt sind.

Die Bohrungen 3 in den einzelnen Platten 2 bilden nach dem Zusammenbau insgesamt einen Zuführ- beziehungsweise Abführkanal 11, 12 für den Gasgemischstrom. Für das Kühlmedium werden durch die Bohrungen 3 entsprechende Zu- beziehungsweise Abführkanäle 13, 14 gebildet. Die Richtung der Medienführung in den Kanälen 11-14 und den entsprechenden Reaktions- beziehungsweise Kühlräumen 4, 5 ist in der Zeichnung durch gepunktete Pfeile dargestellt.

Bei jeder Platte 2 sind nun zur Ausbildung von Reaktionsräumen 4 beziehungsweise Kühlräumen 5 jeweils alle vom Kühlmedium beziehungsweise dem Gasgemischstrom durchströmten Bohrungen 3 mit einer ringförmigen Erhebung 7 umgeben. Somit stehen die Reaktionsräume 4 nur in Strömungsverbindung mit dem Zuführ- beziehungsweise Abführkanal 11, 12 für den Gasgemischstrom, während die Kühlräume 5 nur in Strömungsverbindung mit den Zuführ- beziehungsweise Abführkanal 13, 14 für das Kühlmedium stehen. Dadurch wird eine Vermischung des Gasgemischstromes mit dem Kühlmedium verhindert.

Im gezeigten Ausführungsbeispiel werden die Reaktions- beziehungsweise Kühlräume 4, 5 jeweils quer und in Gegenstromrichtung vom entsprechenden Medium durchströmt. Die Anordnung der Kanäle 11-14 und die Strömungsrichtungen können jedoch in nahezu beliebiger Weise dem Bedarf angepaßt werden. Auch eine Kreuzstromanordnung ist möglich. Weiterhin entspricht die in Fig. 1 gezeigte Ausführungsform einer zumindest zweistufigen Vorrichtung, wobei der in der ersten Stufe I benötigte Sauerstoff vor der ersten Stufe I über eine externe Zuführleitung 10 in den Gasgemischstrom zugegeben wird. Es ist jedoch auch möglich, den Sauerstoff direkt in den Zuführkanal 11 der ersten Stufe zuzuführen.

Der Sauerstoff für die zweite Stufe II wird vorzugsweise mit Hilfe einer Sonde 18 in den Abführkanal 12a für den Gasgemischstrom der ersten Stufe I eingebracht. Im einfachsten Fall ist die Sonde 18 als rohrförmige Leitung

mit beliebigem Querschnitt ausgebildet. Da der Sauerstoff in den Abführkanal 12a der ersten Stufe I eingebracht wird steht er für die Reaktion in dieser ersten Stufe nicht zur Verfügung. Der Sauerstoff kann sich vielmehr innerhalb des Abführkanals 12a mit dem Gasgemischstrom aus der ersten Stufe I vermischen. Da der Abführkanal 12a der ersten Stufe I gleichzeitig als Zuführkanal 12b für die zweite Stufe II dient, wird somit den Reaktionsräumen 4 der zweiten Stufe II ein homogenes Gas/Sauerstoffgemisch zugeführt. Auf zusätzliche externe Misch- oder Verteilungsstrukturen kann daher verzichtet werden. Weitere günstige Ausgestaltungen einer Sonde 18 bzw. einer Sauerstoffzufuhr sind in den Figuren 6 und 7 dargestellt.

Der in den Fig. 2 und 3 dargestellte CO-Oxidator 1 besteht aus zwei mit I und II bezeichneten Oxidationsstufen. Die Fig. 2 und 3 zeigen Schnittdarstellungen durch den in Fig. 1 teilweise gezeigten CO-Oxidator 1 im Bereich der Zu- und Abführkanäle 11-14 für den Gasgemischstrom (Fig. 2) beziehungsweise für das Kühlmedium (Fig. 3). Zur Ausbildung zweier Stufen I, II wird eine Trennplatte 16 im Plattenstapel angeordnet. In der Trennplatte 16 ist keine Bohrung 3 für den Zuführkanal 11a vorgesehen. Dadurch wird der Zuführkanal 11a für den Gasgemischstrom am Ende der ersten Stufe I durch die Trennplatte 16 abgeschlossen. Der Gasgemischstrom verteilt sich daher auf die in der ersten Stufe I vorhandenen Reaktionsräume 4 und wird nach dem Durchströmen der Reaktionsräume 4 im Abführkanal 12a wieder gesammelt. Im Ausführungsbeispiel sind in den beiden Stufen I, II jeweils lediglich zwei Reaktionsräume 4 vorgesehen. Die Anzahl kann aber beliebig variiert werden, wodurch eine gute Skalierbarkeit des gesamten CO-Oxidators 1, aber auch der einzelnen Stufen I, II gegeben ist. Der in der ersten Stufe I benötigte Sauerstoff wird bereits vor der ersten Stufe über eine Zuführleitung 10 in den Gasgemischstrom zugegeben. Es ist jedoch auch möglich, den Sauerstoff über eine weitere Sonde direkt in die erste Stufe I zuzuführen.

In der zweiten Stufe II ist die Funktion der Kanäle 11, 12 für den Gasgemischstrom vertauscht. Aus dem Abführkanal 12a der ersten Stufe I wird in der zweiten Stufe II der Zuführkanal 12b. Entsprechend ist der Abführkanal 11b in der zweiten Stufe II an der in der ersten Stufe I für den Zuführkanal 11a vorgesehenen Stelle angeordnet. Dadurch ist die Strömungsrichtung für den Gasgemischstrom in der zweiten Stufe II gegenüber der ersten Stufe I umgekehrt. Die Strömungsrichtung in den Kühlräumen 5 bleibt erhalten.

Der Plattenstapel wird durch Endplatten 15, 17 begrenzt, in der nur ein Teil der üblichen Bohrungen 3 vorgesehen sind. Durch die obere Endplatte 17 wird der Zuführkanal 12b für den Gasgemischstrom auch am Ende der zweiten Stufe II abgeschlossen. Der Gasgemischstrom verteilt sich daher wiederum auf die in der zweiten Stufe II vorhanden Reaktionsräume 4 und wird nach dem Durchströmen der Reaktionsräume 4 im Abführkanal 11b gesammelt und aus dem CO-Oxidator 1 abgeführt. Auf der Kühlmittelseite ist entsprechend jeweils nur eine Bohrung 3 für den Zu beziehungsweise Abführkanal 13, 14 in den Endplatten 17 beziehungsweise 15 angeordnet.

Der Sauerstoff für die zweite Stufe II wird mit Hilfe einer Sonde 18 in den Abführkanal 12a der ersten Stufe I eingebracht. Im einfachsten Fall ist die Sonde 18 als einfaches Rohr mit kreisförmigem Querschnitt ausgebildet. Es können aber auch beliebige andere Querschnittsformen als rohrförmige Sonde 18 verwendet werden. Bevorzugte Ausführungen sind in den Figuren 6 und 7 dargestellt. Da der Sauerstoff in den Abführkanal 12a der ersten Stufe I eingebracht wird, steht er für die Reaktion in dieser ersten Stufe I nicht zur Verfügung. Zur besseren Verteilung des Sauerstoffs kann die Sonde 18 auch mit radialen Austrittsöffnungen versehen werden, wobei in diesem Fall die axiale Öffnung der Sonde 18 verschlossen werden kann. Ist die Sonde 18 derart angeordnet, daß der Sauerstoff in Strömungsrichtung des Gasgemischstromes austritt, so können

zusätzlich radiale Umlenkvorrichtungen, die eine bessere Vermischung des Sauerstoffs mit dem Gasgemischstrom verursachen, vorgesehen werden.

Gemäß Ausführungsbeispiel ist die Sonde 18 direkt von unten durch die Endplatte 15 in den Abführkanal 12a der ersten Stufe I geführt. Es ist jedoch auch möglich, die Sonde 18 von oben durch die Endplatte 17 und den Zuführkanal 12b der zweiten Stufe II in den Abführkanal 12a der ersten Stufe I zu führen.

Die Verwendung einer solchen Sonde 18 weist den Vorteil auf, daß der Eintrittsort des Sauerstoffs in den Abführkanal 12a bei veränderter Stapeldicke durch eine Änderung der Länge der Sonde 18 einfach angepaßt werden kann. Außerdem müssen für eine ausreichende Verteilung und Dosierung des Sauerstoffs nicht in jeder Platte Bohrungen oder dergleichen vorgesehen werden, was zu einer Vereinfachung der Vorrichtung und dadurch zu einer Reduzierung der Kosten führt.

Das oben beschriebene Konzept ist auch auf drei- oder mehrstufige Vorrichtungen anzuwenden. In den Fig. 4 und 5 ist beispielsweise ein dreistufiger CO-Oxidator 1 dargestellt, wobei gleiche Teile gegenüber den anderen Figuren mit gleichen Bezugszeichen gekennzeichnet sind. Im Gegensatz zu Fig. 2 und 3 ist jedoch zwischen der zweiten und dritten Stufe II, III eine weitere Trennplatte 16 vorgesehen. Die Erfindung ist auch für vier- oder mehrstufige Vorrichtungen geeignet, bei denen demnach die Zufuhr des oxidierenden Mediums in entsprechender Weise zwischen zwei aufeinanderfolgende Stufen erfolgt.

Die Strömungsführung in Fig. 4 entspricht bis einschließlich der zweiten Stufe II dem Ausführungsbeispiel gemäß Fig. 2. Der Abführkanal 11b für den Gasgemischstrom der zweiten Stufe II dient hier aber gleichzeitig als Zuführkanal 11c für die dritte Stufe III. In diesen

Zuführkanal 11c für die dritte Stufe III ist jedoch zusätzlich von oben durch die Trennplatte 17 eine zweite Sonde 20 zur Zufuhr von Sauerstoff entgegen der Strömungsrichtung des Gasgemischstromes eingeführt, die sich bis in den Bereich des Abführkanals 11b der zweiten Stufe II erstreckt und dort endet. Somit wird der zusätzliche Sauerstoff in das Produktgas der zweiten Stufe eingeleitet und kann sich dort mit dem Gasgemischstrom vermischen. Zur dritten Stufe III wird daher wiederum ein homogenes Gas/Sauerstoffgemisch zugeführt. Die weiter oben anhand der Sonde 18 erläuterten Gestaltungsmöglichkeiten gelten selbstverständlich auch für die Sonde 20.

Da der Zuführkanal 11c vor der Endplatte 17 endet ist der Gasgemischstrom wiederum gezwungen, die Reaktionsräume 4 der dritten Stufe III zu durchströmen und erst anschließend durch den Abführkanal 12c der dritten Stufe III den CO-Oxidator 1 zu verlassen. Wie bereits oben beschrieben ist es auch bei mehrstufigen Vorrichtungen problemlos möglich, die Anzahl und die Reihenfolge der Reaktionsbeziehungsweise Kühlräume 4, 5 in den einzelnen Stufen zu variieren. Dadurch kann auch bei mehrstufigen Anordnungen eine einfache Skalierbarkeit gewährleistet werden.

Entgegen der in den Fig. 4 und 5 gezeigten Position kann die Sonde 20 jedoch auch von unten durch den Zuführkanal 11a für den Gasgemischstrom der ersten Stufe I und durch die Trennplatte 16 zwischen erster und zweiter Stufe I, II in den Abführkanal 11b der zweiten Stufe II geführt werden. Prinzipiell ist es bei allen Anordnungen möglich, die Sonden 18, 20 beispielsweise seitlich in den jeweiligen Abführkanal einzuführen. Dies ist jedoch im Hinblick auf die Herstellung des CO-Oxidators 1 aufwendiger und daher weniger sinnvoll.

In den Ausführungsbeispielen sind für die Kühlmittelseite keine Trennplatten 16 vorgesehen. Es ist jedoch auch hier möglich, solche Trennplatten 16 vorzusehen, so daß sich

eine Hintereinanderschaltung zweier oder mehrerer Kühlraumpakete ergibt. Außerdem kann das Kühlmedium entgegen dem Ausführungsbeispiel auch im Gleichstrom zum Gasgemischstrom geführt werden. Weiterhin ist es möglich, zur Kühlung des CO-Oxidators 1 in den Kühlräumen 5 eine endotherme Reaktion ablaufen zu lassen. Bei Gaserzeugungssystemen für Brennstoffzellen könnten beispielsweise Wasser und Methanol in den Kühlräumen 5 verdampft werden und somit den Reaktionsräumen 5 Wärme entzogen werden. Das Kühlmedium wäre in diesem Zusammenhang die zu verdampfende Flüssigkeit. Gleichzeitig ist es möglich, eine Reformierungsreaktion in den Kühlräumen ablaufen zu lassen. Hierzu werden die Kühlräume 5 mit einem geeigneten Katalysator gefüllt. Als Kühlmedium wird dann ein Wasserdampf/Methanolgemisch durch die Kühlräume 5 geführt, wobei bei der endothermen Reformierung den Reaktionsräumen 4 des CO-Oxidators 1 wiederum Wärme entzogen wird.

Eine vorteilhafte weitere Ausgestaltung einer Sauerstoffzufuhr ist in Fig. 6 dargestellt. Grundsätzlich kann der Querschnitt der in den Ausführungsbeispielen beschriebenen rohrförmigen Sonden beliebig sein, wie etwa kreisrund, oval oder eckig. Die Anordnung der Reaktions- und Kühlräume 4, 5 ist vergleichbar mit den in den vorangegangenen Figuren dargestellten dreistufigen Vorrichtung. Gleiche Elemente sind mit gleichen Bezugszeichen versehen. Eine Sonde 21 reicht durch eine Stufe $n+1$ zur Stufe n . Die Sonde ist an ihrem unteren Ende 21.3 geschlossen.

Die Sonde 21 ist entlang ihrer Längsachse mit kleinen Bohrungen, von denen zwei 21.1, 21.2 dargestellt sind, versehen, welche an den Eintrittsorten der einzelnen Kanäle 4 in den Abführkanal 11b jeweils korrespondierend mit der Höhe des zufließenden Reformaststromes angeordnet sind. Die Bohrungen 21.1, 21.2 können auf einer Seite der Sonde 21, vorzugsweise in der Zustromseite des Reformats angeordnet

und/oder auch jeweils radial um die Sonde 21 verteilt sein. Der Sauerstoff- oder Luftvolumenstrom wird somit entsprechend dem lokal vorhandenen Reformatvolumenstrom in den Sammelkanal 11b zugeführt, so daß lokal jeweils eine günstige Sauerstoffmenge vorhanden ist. Beim Eintritt in den Zuführkanal 11c sind die Medien dann homogen gemischt. Würde zu früh zudosiert, könnte sonst ein explosionsfähiges Gemisch entstehen, bei einer zu späten Zudosierung könnten leicht Gleichverteilungsprobleme der Medien auftreten. Dies kann durch diese Ausgestaltung vermieden werden. Als Sonde zur Zudosierung eignen sich auch Fritten oder andere übliche Dosiereinrichtungen.

Die Lösung erlaubt eine kompakte Bauweise des Reaktors sowie eine Integration von mehreren Reaktorstufen in eine bauliche Einheit. Durch die Integration im Sammel- bzw. Abführkanal entfällt eine etwaige Mischstrecke, was auch bei baulich getrennten Reaktoren von Vorteil ist.

Das Verhältnis der verschiedenen Reaktionsräume, insbesondere Volumen oder Plattendicke, ist beliebig veränderbar, die Sauerstoffzudosierung kann fertigungstechnisch einfach daran angepaßt werden, indem der Abstand der Bohrungen 21.1, 21.2 in Längsrichtung der Sonde 21 und/oder der Durchmesser der Bohrungen 21.1, 21.2 entsprechend verändert wird.

Es ist auch möglich, eine lokale Zudosierung des Sauerstoffs nicht an jedem Eintrittsort des Reformats in den Abführkanal 11 vorzusehen, sondern nur an jedem zweiten oder dritten oder nten Eintrittsort. Im gezeigten Beispiel würde dann Sauerstoff nur in das Reformat aus einem Kanal statt in das Reformat beider Kanäle 4 zudosiert. Damit kann eine Fertigung von entsprechenden Sonden 21 für Anordnungen mit mehr als zwei Kühl- und/oder Reaktionsräumen pro Reaktorstufe vereinfacht und billiger werden.

Eine weitere günstige Möglichkeit, insbesondere in einem längeren Abführkanal mit einer größeren Anzahl von Reaktionsräumen, besteht darin, einen Versatz der Bohrungen der Sonde 21 vorzusehen. Damit wird bewirkt, daß beispielsweise nicht bereits an dem ersten, vordersten Reaktionsraum im Abführkanal, sondern erst ab einem weiteren Reaktionsraum im Abführkanal, z.B. dem dritten oder vierten, Sauerstoff zudosiert wird.

In Fig. 7 ist eine Detaildarstellung einer weiteren günstigen Ausführungsform einer Sonde 22 dargestellt, welche ebenfalls eine zuverlässige und gute Durchmischung der Medien erlaubt. Das Anbringen üblicher, Turbulenzen erzeugender Mittel zur besseren Durchmischung der Medien ist wegen der Ausbildung von unerwünschten Druckgradienten im Zuführ- und/oder Abführkanal wenig vorteilhaft.

Eine günstige Anordnung besteht darin, die Sonde 22 doppelwandig auszubilden, wobei die Sauerstoffzufuhr durch ein inneres Rohr 22.1 erfolgt, während das Reformat aus dem Abführkanal 12 der vorangegangenen Stufe in dem das innere Rohr 22.1 umgebende Rohr 22.2 geführt wird. Das äußere Rohr 22.2 kann koaxial um das innere Rohr 22.1 oder auch exzentrisch zum inneren Rohr 22.1 angeordnet sein. Besonders zweckmäßig wird der Sauerstoffaustritt durch Bohrungen 23 im inneren Rohr 22.1 in dem Bereich des Abführkanals vorgesehen, in dem der gesamte Volumenstrom des Reformats der vorangegangenen Stufe zusammentrifft, d.h. in etwa auf der Höhe zwischen dem letzten Reaktionsraum der vorangegangenen Stufe n und dem ersten Reaktionsraum der nächsten Stufe $n+1$. Im Beispiel der Figur 2 sind die entsprechenden Stufen $n=1$ und $n+1=2$.

Die Ausführung der Sonde ist besonders für Systeme mit einer hohen Lastspreizung geeignet, für die eine hohe Dynamik notwendig ist.

Vorzugsweise ist die Strömungsrichtung des Mediums im inneren Rohr 22.1 entgegengesetzt zu der im äußeren Rohr 22.2. Der Sauerstoff gelangt am unteren Ende durch Bohrungen 23 aus dem inneren 22.1 in das äußere Rohr 22.2, wo er mit dem zuströmenden Reformat der vorangegangenen Stufe zusammentrifft. Das Gemisch wird im äußeren Rohr 22.2 zu Bohrungen 24 am oberen Ende des äußeren Rohrs 22.2 entgegen der Strömungsrichtung im inneren Rohr 22.1 geführt und entlang der Laufstrecke gemischt. Durch die Bohrungen 24 im äußeren Rohr 22.2 gelangt das nunmehr homogene Gemisch in den Zuführkanal der Reaktionsräume der nächsten Stufe $n+1$ und strömt zumindest teilweise entgegen der Strömungsrichtung im äußeren Rohr 22.2 in den Zuführkanal der Reaktor-Stufe.

Zwischen äußerem 22.2 und innerem Rohr 22.1 können nunmehr zusätzliche, nicht dargestellte Mischelemente und Turbulenzerzeuger zur besseren Durchmischung der Medien angeordnet werden, ohne daß diese einen Druckgradienten im Zuführungskanal zu den Reaktionsräumen der nächsten Stufe hervorrufen, da das Mischgebiet vom Zuführkanal 12b getrennt ist. In der Fig. 7 ist die Sonde gegen die Stromrichtung des Zuführ- bzw. Abführkanals in diesen eingeführt, es ist jedoch auch möglich, diese in Stromrichtung einzuführen.

Um einen Druckverlust im Zuführkanal 12b möglichst gering zu halten, können einfache strömungstechnische Maßnahmen vorgenommen werden. Eine günstige Maßnahme ist die Reduzierung des Durchmessers der coaxialen Sonde 22 und/oder eine Querschnittsvergrößerung des Zuführkanals 12.

Eine weitere günstige Ausbildung einer Sonde zur Sauerstoff- bzw. Luftzufuhr ist in Fig. 8 dargestellt. Dort ist eine Sonde 25 mit einem inneren Rohr 25.1 und einer Umlenkeinrichtung 25.2 im Kanal 12 dargestellt, bei der Sauerstoff in Strömungsrichtung im inneren Rohr 25.1 in den Kanal 12 eingeführt wird. Der Sauerstoff tritt aus dem

inneren Rohr 25 aus, vorzugsweise am unteren, offenen Ende oder durch radial angebrachte Öffnungen in der Rohrwand und wird in der Umlenkeinrichtung 25.2 umgelenkt, so daß der Sauerstoff zwischen Rohr 25.1 und äußerer Begrenzung der Umlenkeinrichtung 25.2 gegen den Strom des Gases im Kanal 12 strömt. Vorzugsweise wird der Sauerstoff in der Umlenkvorrichtung 25.2 durch eine Öffnung 25.3 in den Bereich des Kanals 12a geleitet, in dem die einzelnen Gasströme aus den Reaktionsräumen der vorangegangenen Stufe n zum Gesamtvolumenstrom zusammentrifft und in den Bereich des Zuführkanals für die folgende Stufe n+1 gelangt, so daß sich der Sauerstoff mit dem Gesamtvolumenstrom mischt, bevor sich der gemischte Gasstrom im Zuführkanal 12b auf die Reaktionsräume 4 in der folgenden Stufe n+1 aufteilt.

Die Umkehrvorrichtung 25.2 ist vorzugsweise ein in Strömungsrichtung des Sauerstoffs im inneren Rohr einseitig geschlossenes (25.4), das innere Rohr 25.1 im wesentlichen coaxial umgebendes Rohrstück oder eine vergleichbare Anordnung.

Verschiedene unterschiedliche Ausführungsformen der Sonden (18, 20, 21, 22, 25) können auch in einem einzigen Reaktor kombiniert verwendet werden.

Es ist auch möglich, eine Zudosierung des oxidierenden Mediums im Eingangsbereich vor der ersten Stufe des Reaktors durchzuführen. Dies ist vorteilhaft, wenn dem Reaktor ein anderer Reaktor, z.B. ein Reformer in Plattenbauweise oder ein Wärmetauscher, vorgeschaltet ist. Die Sonde zur Zufuhr des oxidierenden Mediums wird vorzugsweise in den Abstrom des vorgeschalteten Reaktors eingeführt.

Patentansprüche

1. Mehrstufige Vorrichtung (1) zur selektiven katalytischen Oxidation von in einem wasserstoffreichen Gasgemischstrom enthaltenem Kohlenmonoxid in Plattenbauweise, wobei
- alle Stufen in einem gemeinsamen Plattenstapel enthalten sind,
 - zwischen aufeinanderfolgenden Platten (2) jeweils ein mit Katalysator gefüllter Reaktionsraum (4) oder ein von einem Kühlmedium durchströmter Kühlraum (5) ausgebildet ist,
 - die Platten (2) Öffnungen (3) zur Ausbildung von Zu- beziehungsweise Abführkanälen (11-14) für die Reaktions- beziehungsweise Kühlräume (4, 5) aufweisen, und die Reaktions- beziehungsweise Kühlräume (4, 5) jeweils ausschließlich mit den Zu- und Abführkanälen (11-14) für den Gasgemischstrom beziehungsweise für das Kühlmedium in Strömungsverbindung stehen,
 - zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stufen (I, II) eine Trennplatte (16) ohne Öffnung für den Zuführkanal (11a) für den Gasgemischstrom angeordnet ist,
 - daß separate Vorrichtungen (10, 18) zur Zuführung von oxidierendem Gas in die erste und mindestens eine weitere Stufe (I, II) vorgesehen sind,
- dadurch gekennzeichnet,
- daß die Vorrichtung zur Zufuhr des oxidierenden Gases (18, 20, 21, 22) zur nächsten Stufe (n+1, II) in den Abführkanal (12a) für den Gasgemischstrom der vorangehenden Stufe (n, I) führt.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß drei Stufen (III) vorgesehen sind, daß alle drei Stufen (I-III) als gemeinsamer Plattenstapel ausgebildet sind, daß zwischen der zweiten und dritten Stufe (II, III) eine weitere Trennplatte (16) ohne Öffnung (3) für den Zuführkanal (12b) für den Gasgemischstrom der zweiten Stufe (II) angeordnet ist, daß eine weitere Vorrichtung (20) zur Zufuhr des oxidierenden Gases zur dritten Stufe (III) vorgesehen ist, und daß die Vorrichtung zur Zufuhr des oxidierenden Gases (18) zur dritten Stufe (III) in den Abführkanal (11b) für den Gasgemischstrom der zweiten Stufe (II) führt.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Vorrichtung zur Zufuhr des oxidierenden Gases (18) als rohrförmige Sonde ausgebildet ist, die durch die Endplatte (15) oder durch die Endplatte (17) und den Zuführkanal (12b) der zweiten Stufe (II) in den Abführkanal (12) der ersten Stufe (I) geführt ist und dort endet.
4. Vorrichtung nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Vorrichtung zur Zufuhr des oxidierenden Gases (18) als rohrförmige Sonde ausgebildet ist, die durch die Endplatte (15) oder durch die Endplatte (17), den Abführkanal (12c) der dritten Stufe (III), die Trennplatte (16) zwischen der zweiten und dritten Stufe (II, III) und den Zuführkanal (12b) der zweiten Stufe (II) in den Abführkanal (12a) der ersten Stufe (I) geführt ist und dort endet.
5. Vorrichtung nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Vorrichtung zur Zufuhr des oxidierenden Gases (20) als rohrförmige Sonde ausgebildet ist, die durch die Endplatte (17) und entgegen der Strömungsrichtung des

Gasgemischstromes durch den Zuführkanal (11c) der dritten Stufe (III) in den Abführkanal (11b) der zweiten Stufe (II) geführt ist und dort endet.

6. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung zur Zufuhr des oxidierenden Gases (20) als rohrförmige Sonde ausgebildet ist, die durch den Zuführkanal (11a) der ersten Stufe (I) und die Trennplatte (16) zwischen der ersten und zweiten Stufe (I, II) in den Abführkanal (11b) der zweiten Stufe (II) geführt ist und dort endet.

7. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung zur Zufuhr des oxidierenden Gases (18, 20, 21) als rohrförmige Sonde ausgebildet ist, die Austrittsöffnungen (21.1, 21.2) aufweist, deren geometrische Lage mit den Reaktions- und/oder Kühlräumen (4, 5) der vorangehenden Stufe (n-1) korrespondieren.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Austrittsöffnungen (21.1, 21.2) radial um die Sonde (21) herum angeordnet sind.

9. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Austrittsöffnungen (21.1, 21.2) den Abführkanälen (12a) zugewandt sind.

10. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung zur Zufuhr des oxidierenden Gases als rohrförmige, koaxiale Sonde (24) ausgebildet ist, wobei ein inneres Rohr (22.1) an dem der vorangegangenen Stufe (n) zugewandten Ende Austrittsöffnungen (23) in ein äußeres Rohr (22.2) aufweist und das äußere Rohr (22.2) an dem der

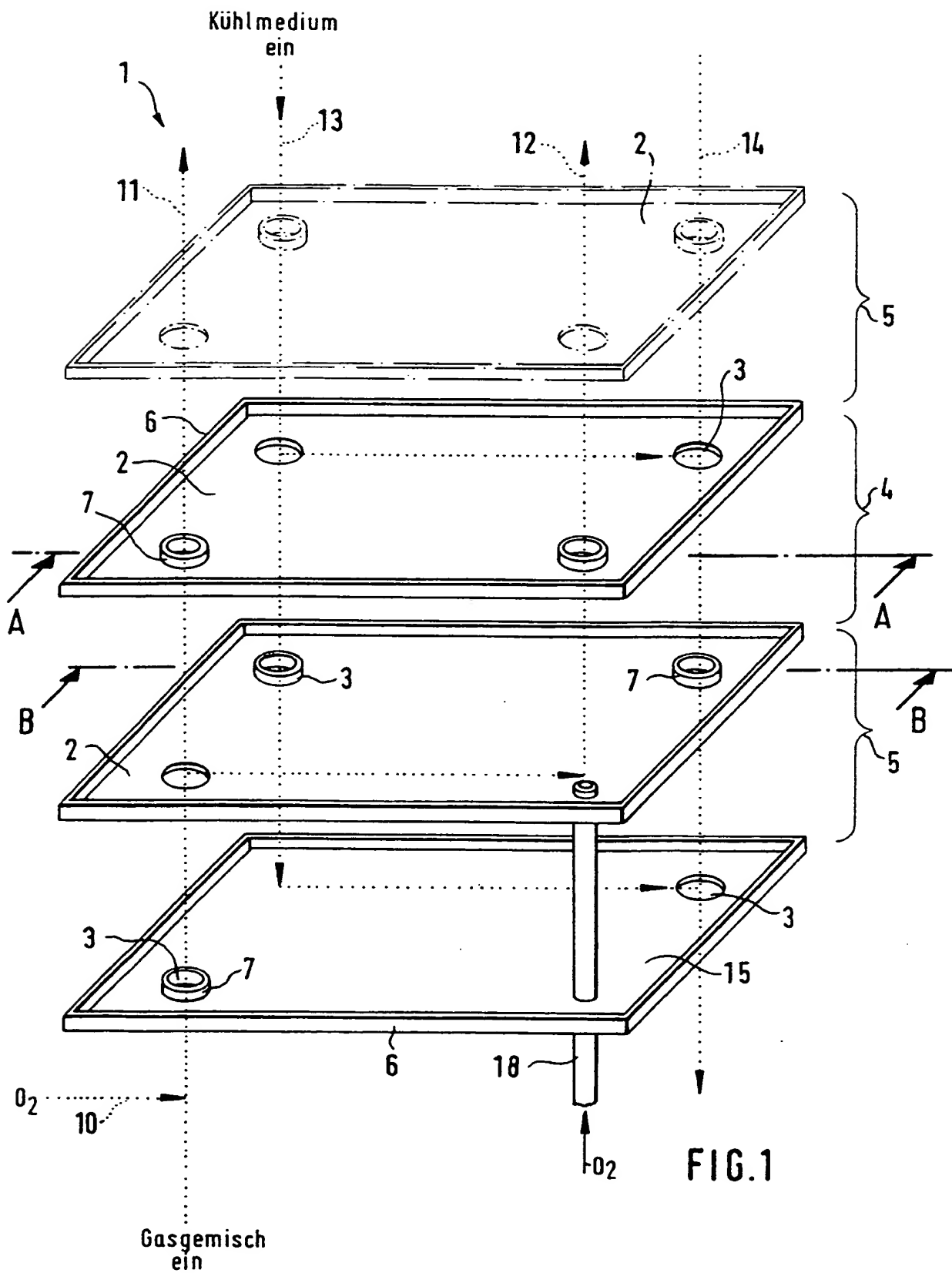
nächsten Stufe (n+1) zugewandten Seite Austrittsöffnungen (24) in den Zuführkanal der nächsten Stufe (n) aufweist.

11. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung zur Zufuhr des oxidierenden Gases als rohrförmige Sonde (25) ausgebildet ist, wobei ein inneres Rohr (25.1) an dem der folgenden Stufe (n+1) zugewandten Ende eine oder mehrere Austrittsöffnungen (25.4) in eine Umlenkeinrichtung (25.2) aufweist und die Umlenkeinrichtung (25.2) an dem der vorangegangenen Stufe (n) zugewandten Seite eine oder mehrere Austrittsöffnungen (25.3) in den Abführkanal (12a) der vorangegangenen Stufe (n) oder den Zuführkanal (12b) der nächsten Stufe (n+1) aufweist.

12. Vorrichtung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidierende Gas in den Bereich zwischen Abführkanal (12a) der vorangegangenen Stufe (n) und Zuführkanal (12b) der folgenden Stufe (n+1) zugeführt ist, in dem Gasströme aus den Reaktionsräumen (4) zu einem Gesamtvolumenstrom vereinigt sind.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1 / 8



THIS PAGE BLANK (USPTO)

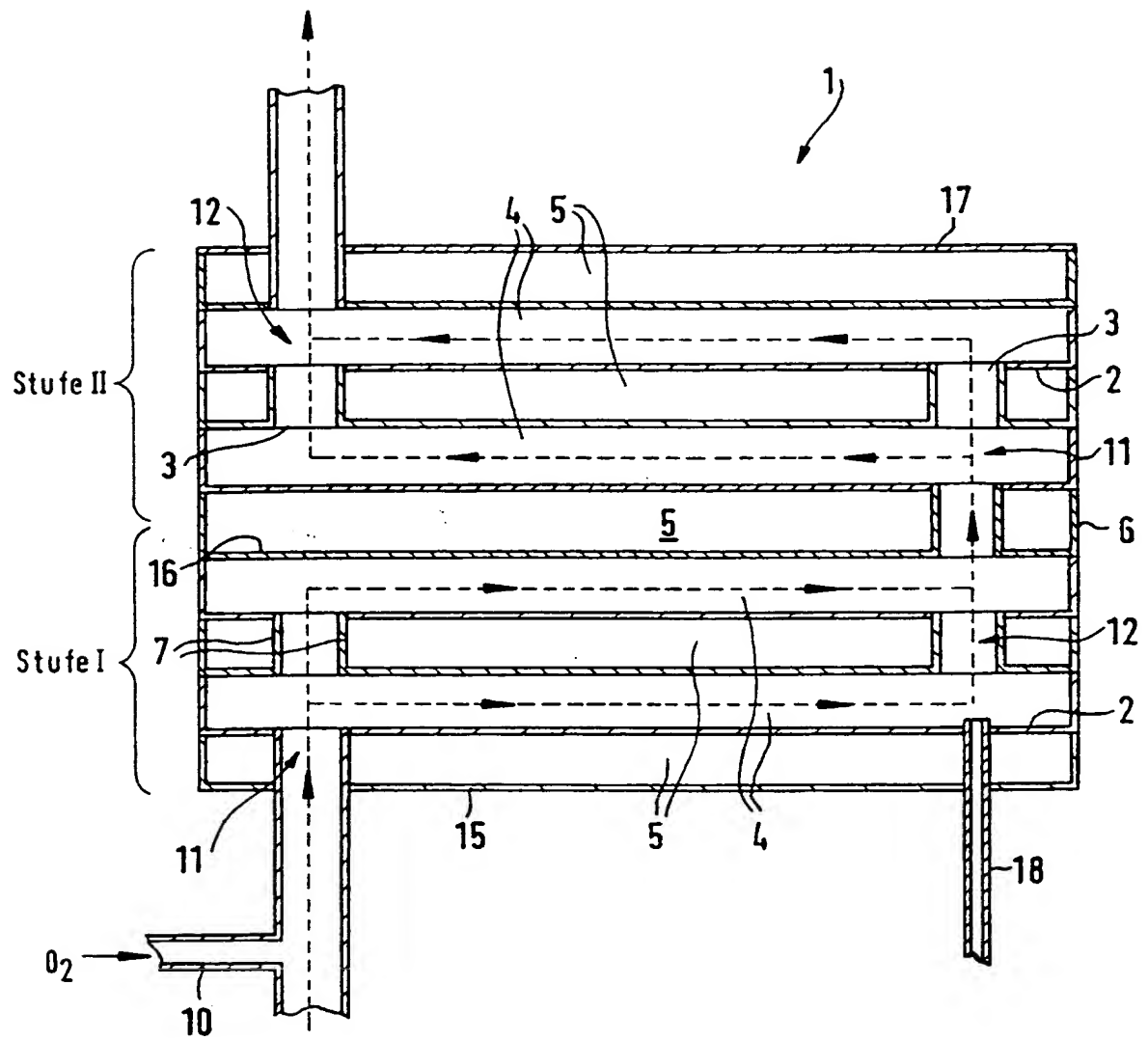


FIG. 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

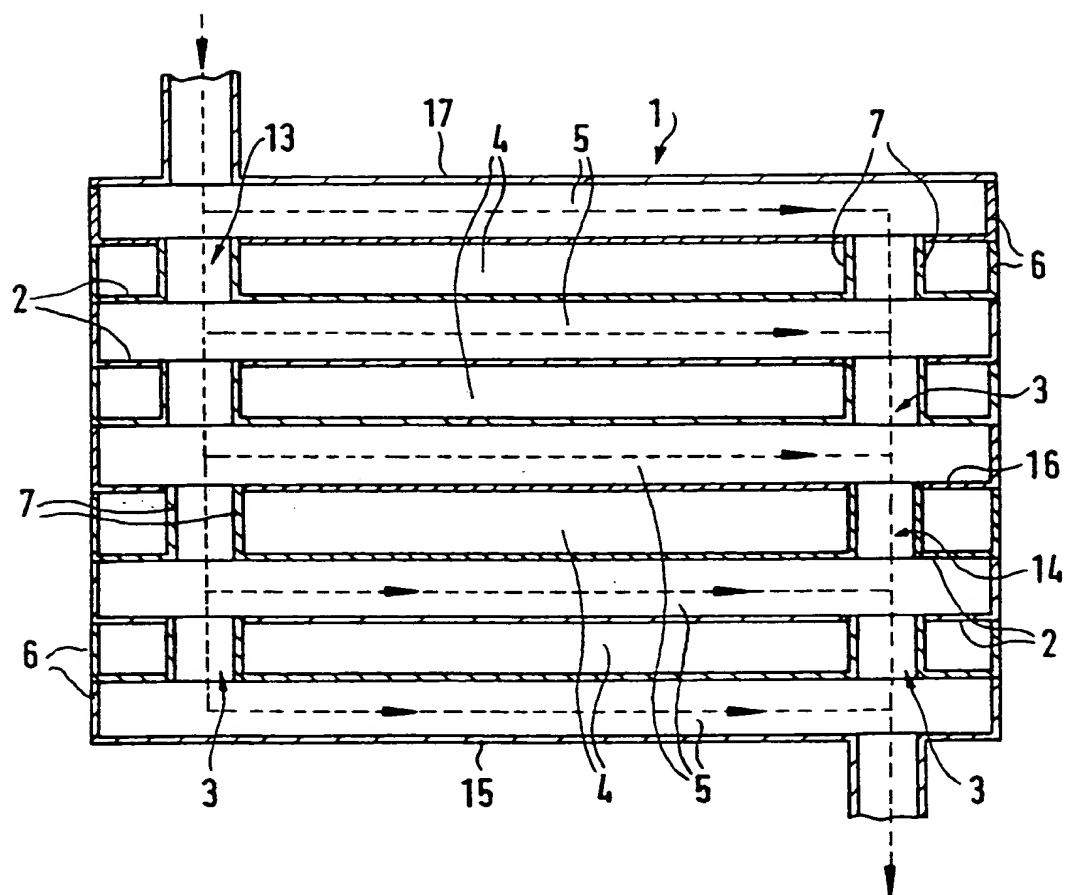


FIG. 3

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4 / 8

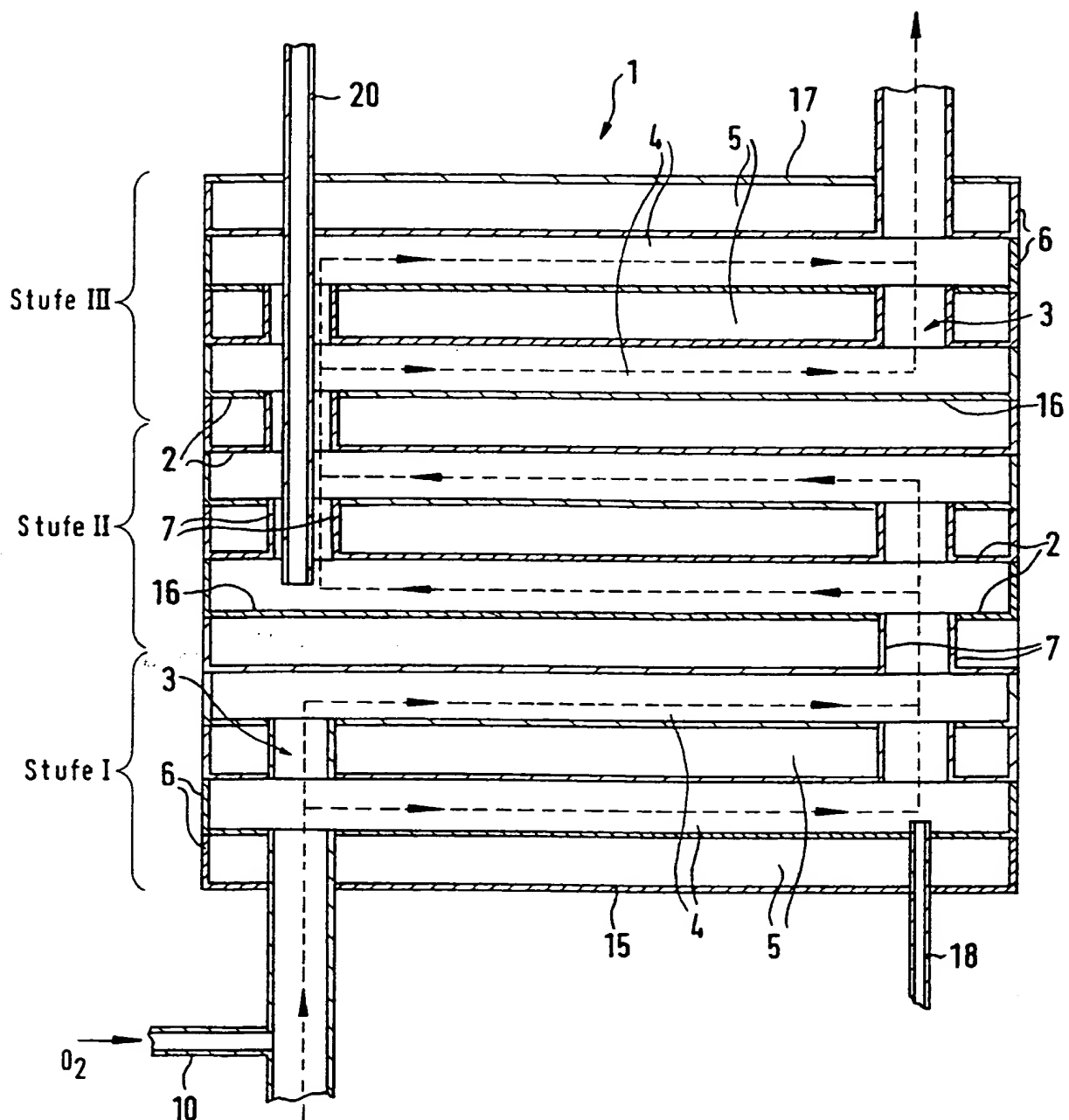


FIG. 4

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5 / 8

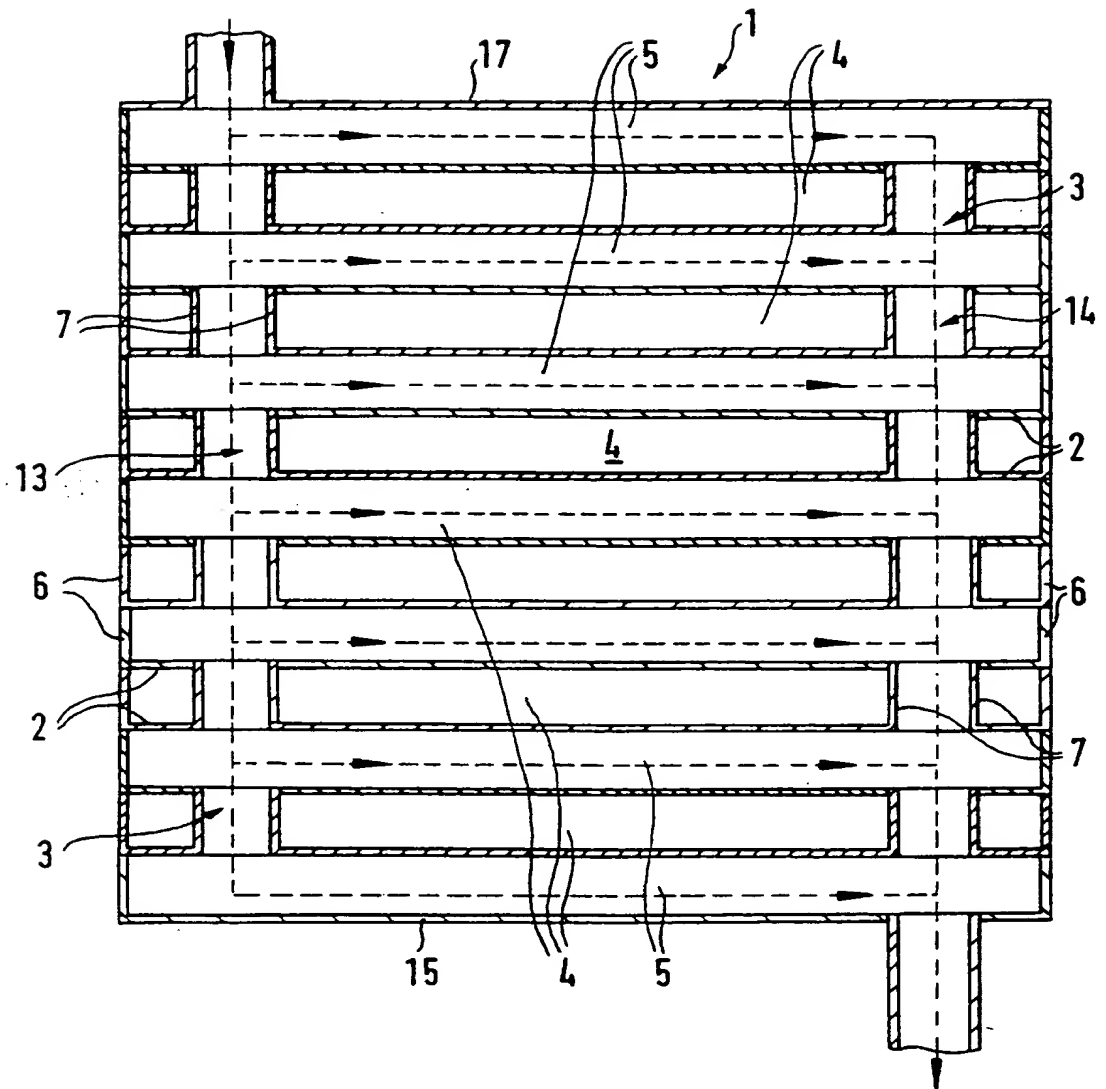


FIG. 5

THIS PAGE BLANK (USPTO)

6 / 8

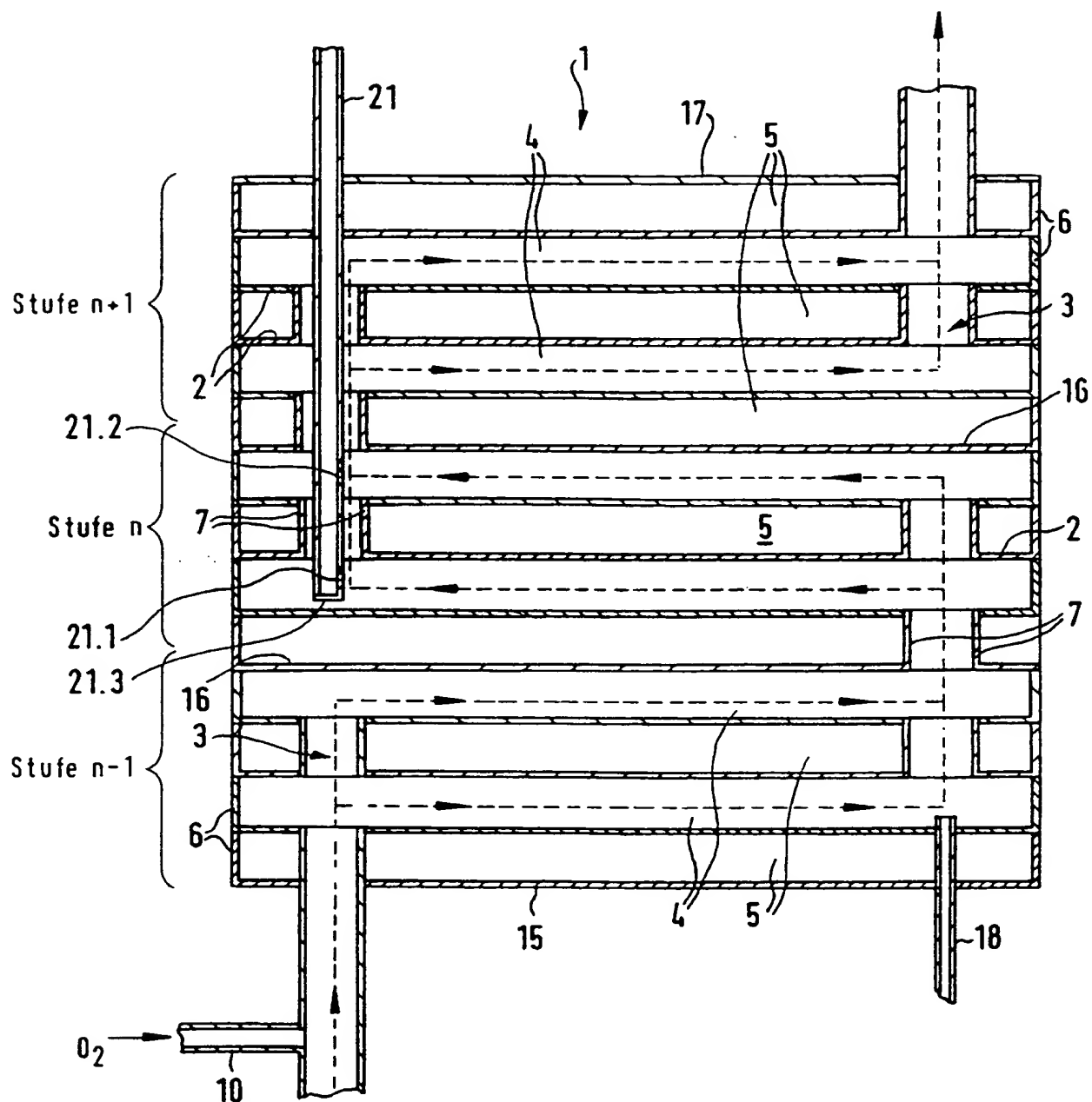


FIG. 6

THIS PAGE BLANK (USPTO)

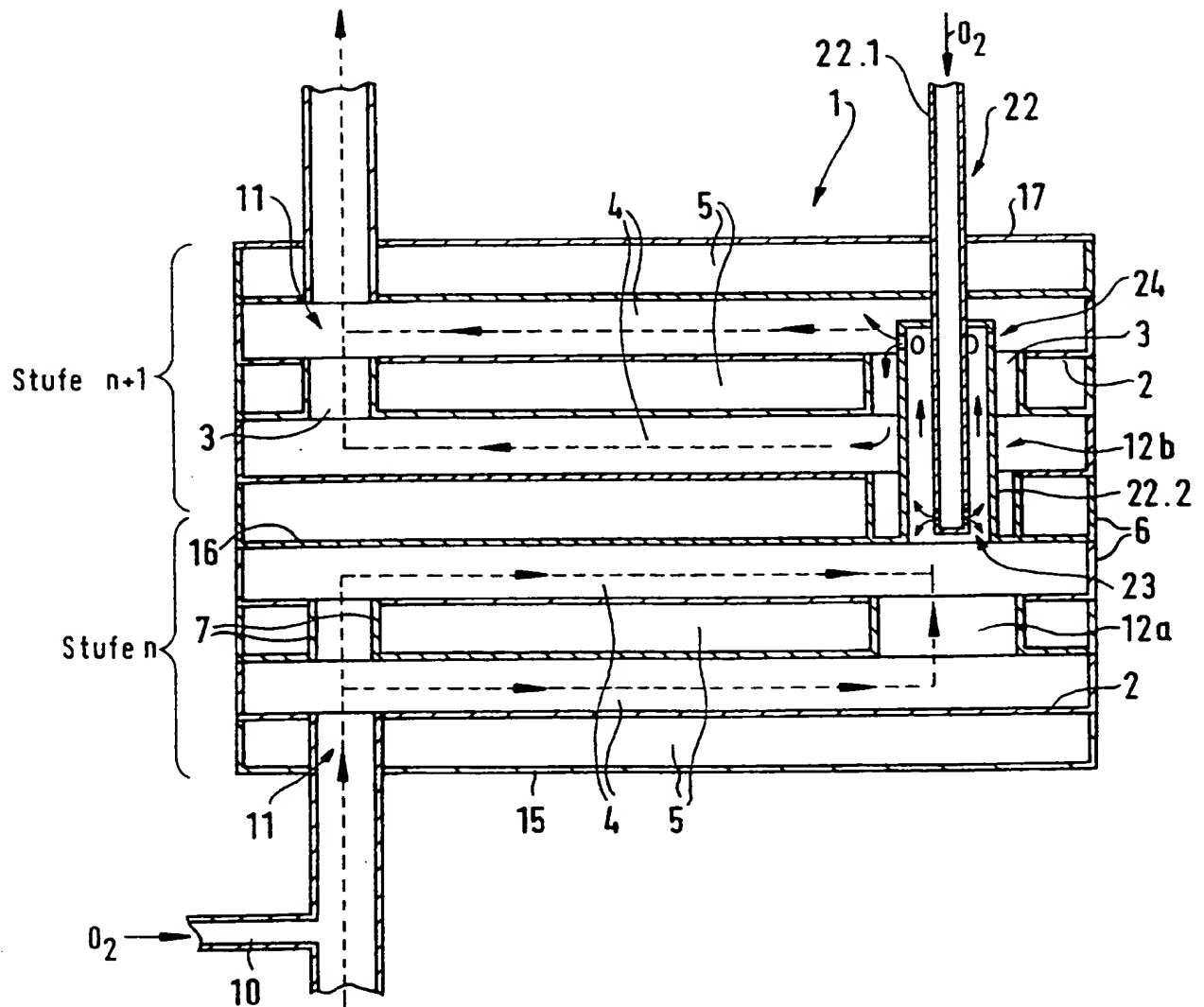


FIG. 7

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 98/07868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 : C01B 3/58, C10K 1/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 : C01B, C10K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0776861 A1 (DAIMLER-BENZ AKTIENGESELLSCHAFT), 4 June 1997 (04.06.97), Column 2, line 32 - line 57, Figure 2, claim 1 --	1-12
A	DE 19539648 A1 (DAIMLER-BENZ AKTIENGESELLSCHAFT), 7 Mai 1997 (07.05.97), Figures 3,a,b,c, claim 1 --	1-12
A	WO 9725752 A1 (INTERNATIONAL FUEL CELLS CORPORATION), 17 July 1997 (17.07.97), Page 2, Line 22 - page 3, line 8 --	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 April 1999 (13.04.99)

Date of mailing of the international search report

06 May 1999 (06.05.99)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 98/07868

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5015444 A (MINORU KOGA ET AL), 14 Mai 1991 (14.05.91), Claim 1, Abstract -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07868

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0776861 A1	04/06/97	DE 19544895 C	27/02/97
DE 19539648 A1	07/05/97	NONE	
WO 9725752 A1	17/07/97	CA 2215062 A	17/07/97
		EP 0815605 A	07/01/98
		US 5853674 A	29/12/98
US 5015444 A	14/05/91	EP 0308976 A,B	29/03/89
		JP 1936617 C	26/05/95
		JP 6068558 B	31/08/94
		JP 63309900 A	16/12/88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07868

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: C01B 3/58, C10K 1/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: C01B, C10K

Recherche, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0776861 A1 (DAIMLER-BENZ AKTIENGESELLSCHAFT), 4 Juni 1997 (04.06.97), Spalte 2, Zeile 32 - Zeile 57, Figur 2, Anspruch 1 --	1-12
A	DE 19539648 A1 (DAIMLER-BENZ AKTIENGESELLSCHAFT), 7 Mai 1997 (07.05.97), Figuren 3,a,b,c, Anspruch 1 --	1-12
A	WO 9725752 A1 (INTERNATIONAL FUEL CELLS CORPORATION), 17 Juli 1997 (17.07.97), Seite 2, Zeile 22 - Seite 3, Zeile 8 --	1-12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutsamkeit: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutsamkeit: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13 April 1999

06.05.99

Name und Dienststelle des internationalen Erfinders:
Eur:  Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

ERIC BJÖRKMAN

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07868

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 5015444 A (MINORU KOGA ET AL), 14 Mai 1991 (14.05.91), Anspruch 1, Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">-- -----</p>	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören
02/03/99

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/07868

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP	0776861	A1	04/06/97	DE	19544895 C	27/02/97
DE	19539648	A1	07/05/97	KEINE		
WO	9725752	A1	17/07/97	CA	2215062 A	17/07/97
				EP	0815605 A	07/01/98
				US	5853674 A	29/12/98
US	5015444	A	14/05/91	EP	0308976 A,B	29/03/89
				JP	1936617 C	26/05/95
				JP	6068558 B	31/08/94
				JP	63309900 A	16/12/88

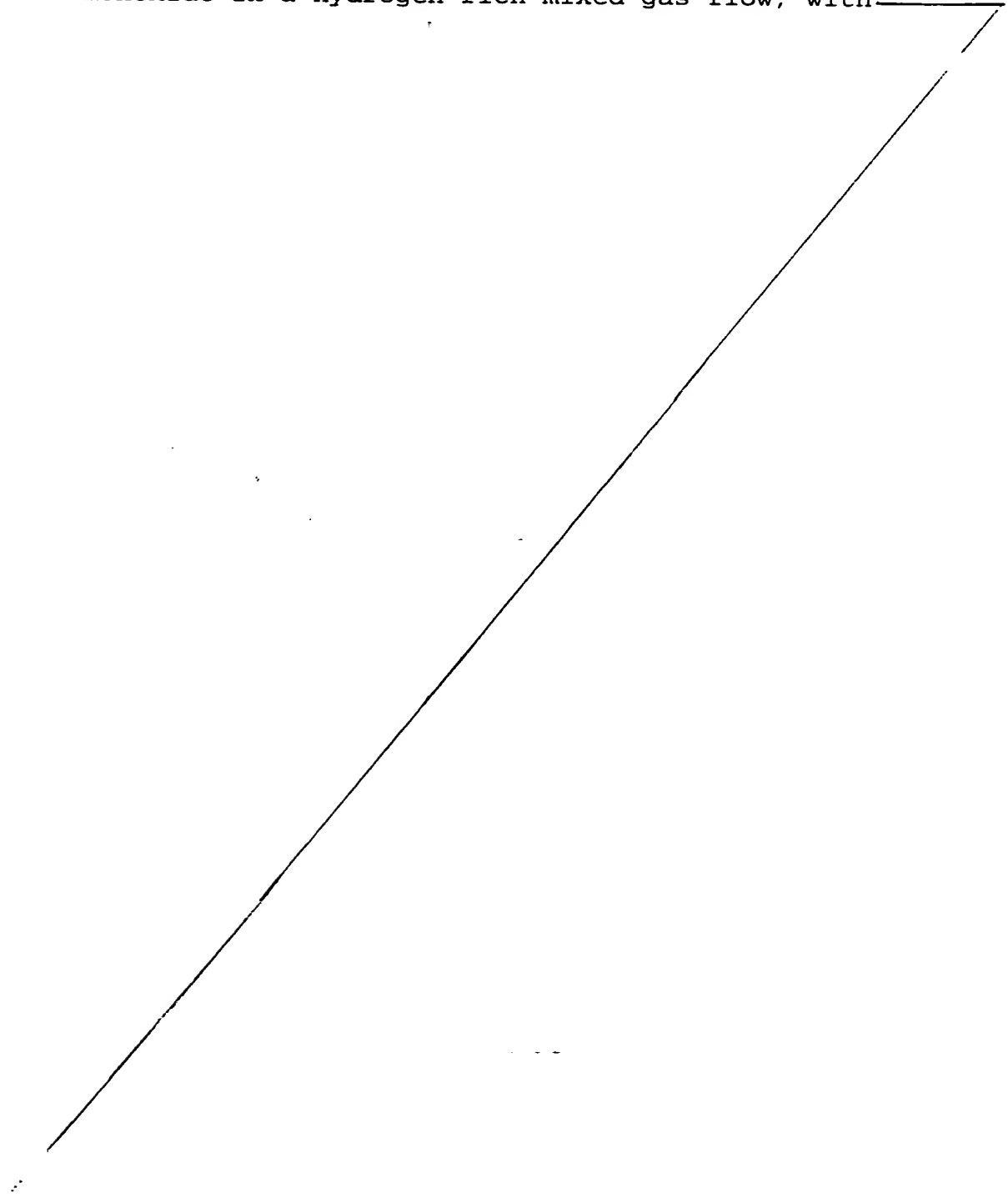
THIS PAGE BLANK (USPTO)

0000000000
0000000000

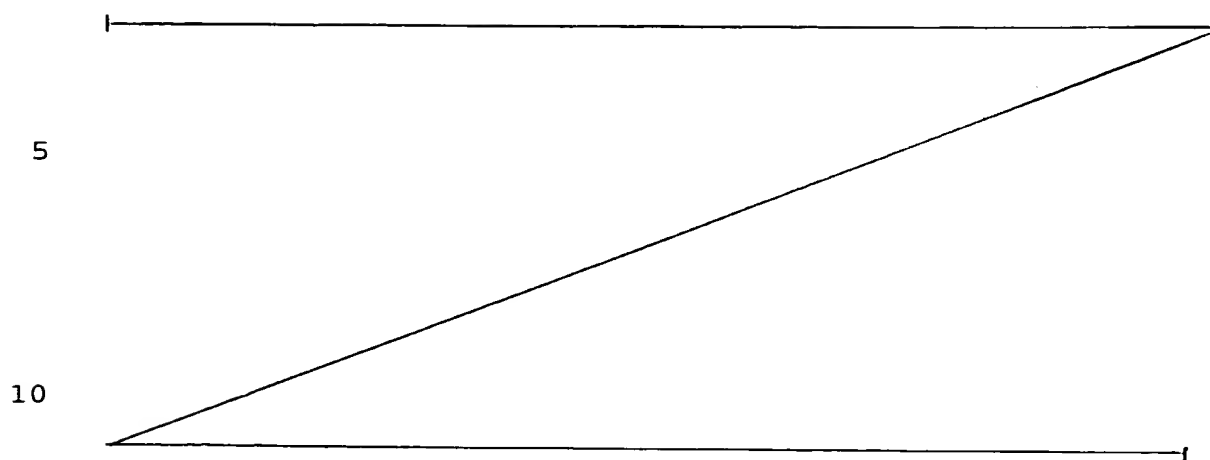
THIS PAGE BLANK (USPTO)

exchanger chambers are alternately stacked one on top of the other. Air is supplied at the end faces of the reaction chambers.

5 The object of the invention is to provide an apparatus for selective catalytic oxidation of carbon monoxide in a hydrogen-rich mixed gas flow, with



THIS PAGE BLANK (USPTO)



emerges from the inner tube 25, preferably at the lower, open end or through radial openings in the tube wall, and is deflected in the deflection device 25.2 so that the oxygen flows counter to the flow of the gas in the channel 12, between the tube 25.1 and the outer boundary of the deflection device 25.2. The oxygen in the deflection device 25.2 is preferably passed through an opening 25.3 into the area of the channel 12a, in which area the individual gas flows from the reaction chambers in the preceding stage n are joined together to form the overall volume flow, and pass into the area of the inlet channel for the following stage $n+1$, so that the oxygen is mixed with the overall volume flow before the mixed gas flow in the inlet channel 12b is split between the reaction chambers 4 in the following stage $n+1$.

The reversal apparatus 25.2 is preferably a piece of tubing which is closed (25.4) at one end in the inner tube in the flow direction of the oxygen and essentially coaxially surrounds the inner tube 25.1, or some comparable arrangement.

Various different embodiments of the probes (18, 20, 21, 22, 25) may also be used in combination in a single reactor.

It is also possible for the oxidizing medium to

THIS PAGE BLANK (USPTO)

be metered in the input area upstream of the first stage of the reactor. This is advantageous if the reactor is preceded by another reactor, for example a reformer having a plate-type construction, or a heat exchanger.

- 5 The probe for supplying the oxidizing medium is preferably introduced into the outlet flow from the upstream reactor.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DBB Fuel Cell Engines GmbH
Stuttgart

5

Patent Claims

1. Multistage apparatus (1) for selective catalytic
oxidation of carbon monoxide contained in a hydrogen-rich
10 mixed gas flow and having a plate-type construction,
wherein

- all the stages are contained in a common plate
stack,
- a reaction chamber (4) filled with a catalyst or a
15 cooling chamber (5) through which a coolant flows
is in each case formed between successive plates
(2),
- plates (2) have openings (3) in order to form inlet
or outlet channels (11-14), respectively, for the
20 reaction chambers and cooling chambers (4, 5),
respectively, and the reaction chambers and cooling
chambers (4, 5), respectively, are each connected,
for flow purposes, exclusively to the inlet and
outlet channels (11-14) for the mixed gas flow or
25 for the coolant, respectively,
- a separating plate (16) without any opening for the
inlet channel (11a) for the mixed gas flow is
arranged between two successive stages (I, II),
- and separate apparatuses (10, 18) are provided for
30 supplying oxidizing gas to the first and at least
one other stage (I, II),

characterized

in that the apparatus for supplying the oxidizing gas
(18, 20, 21, 22) to the next stage (n+1, II) leads into
35 the outlet channel (12a) for the mixed gas flow from the
preceding stage (n, I).

2. Apparatus according to Claim 1,

AMENDED SHEET

THIS PAGE BLANK (USPTO)

characterized

in that three stages (III) are provided, in that all three stages (I-III) are in the form of a common plate stack, in that a further separating plate (16) without
5 any opening (3) for the inlet channel (12b) for the mixed gas flow for the second stage (II) is arranged between the second and the third stage (II, III), in that a further apparatus (20) is provided for supplying the oxidizing gas to the third stage (III), and in that the
10 apparatus for supplying the oxidizing gas (18) to the third stage (III) leads into the outlet channel (11b) for the mixed gas flow from the second stage (III).

3. Apparatus according to Claim 1, characterized

15 in that the apparatus for supplying the oxidizing gas (18) is in the form of a tubular probe which is passed through the end plate (15) or through the end plate (17) and the inlet channel (12b) for the second stage (II), into the outlet channel (12) from the first stage (I),
20 and ends there.

4. Apparatus according to Claim 2, characterized

in that the apparatus for supplying the oxidizing gas (18) is in the form of a tubular probe which is passed
25 through the end plate (15) or through the end plate (17), the outlet channel (12c) from the third stage (III), the separating plate (16) between the second and the third stage (II, III) and the inlet channel (12b) of the second stage (II), enter the outlet channel (12a) from the first
30 stage (I), and ends there.

5. Apparatus according to Claim 2, characterized

in that the apparatus for supplying the oxidizing gas (20) is in the form of a tubular probe which is passed
35 through the end plate (17) and, in the opposite direction

THIS PAGE BLANK (USPTO)

to the mixed gas flow, through the inlet channel (11c) of the third stage (III), into the outlet channel (11b) from the second stage (II), and ends there.

6. Apparatus according to Claim 2,

5 characterized

in that the apparatus for supplying the oxidizing gas (20) is in the form of a tubular probe, which is passed through the supply channel (11a) of the first stage (I) and through the separating plate (16) between the first and the second stage (I, II), into the outlet channel (11b) from the second stage (II), and ends there.

7. Apparatus according to Claim 1, characterized

in that the apparatus for supplying the oxidizing gas (18, 20, 21) is in the form of a tubular probe which has outlet openings (21.1, 21.2) which are arranged at the points where the individual reaction chambers (4) enter the outlet channel (11b), in each case corresponding to the level of the reformat flow flowing in.

8. Apparatus according to Claim 7, characterized

in that a plurality of outlet openings (21.1, 21.2) are arranged radially around the probe (21).

9. Apparatus according to Claim 7, characterized

in that a plurality of outlet openings (21.1, 21.2) face the outlet channels (12a).

10. Apparatus according to Claim 1, characterized

in that the apparatus for supplying the oxidizing gas is in the form of a tubular, coaxial probe (22), wherein an inner tube (22.1) at the end facing the preceding stage (n) has outlet openings (23) into an outer tube (22.2), and, on the side facing the next stage (n+1), the outer tube (22.2) has outlet openings (24) into the inlet

THIS PAGE BLANK (USPTO)

channel of the next stage (n).

11. Apparatus according to Claim 1,
characterized

5 in that the apparatus for supplying the oxidizing gas is
in the form of a tubular probe (25), wherein, at the end
facing the following stage (n+1), an inner tube (25.1)
has one or more outlet openings (25.4) into a deflection
device (25.2) and, on the side facing the preceding stage
(n) has one or more outlet openings (25.3) into the
10 outlet channel (12a) from the preceding stage (n).

12. Apparatus according to Claim 1,
characterized

15 in that the oxidizing gas is supplied into the area
between the outlet channel (12a) of the preceding stage
(n) and the inlet channel (12b) of the following stage
(n+1), in which area gas flows from the reaction chambers
(4) are combined to form an overall volume flow.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

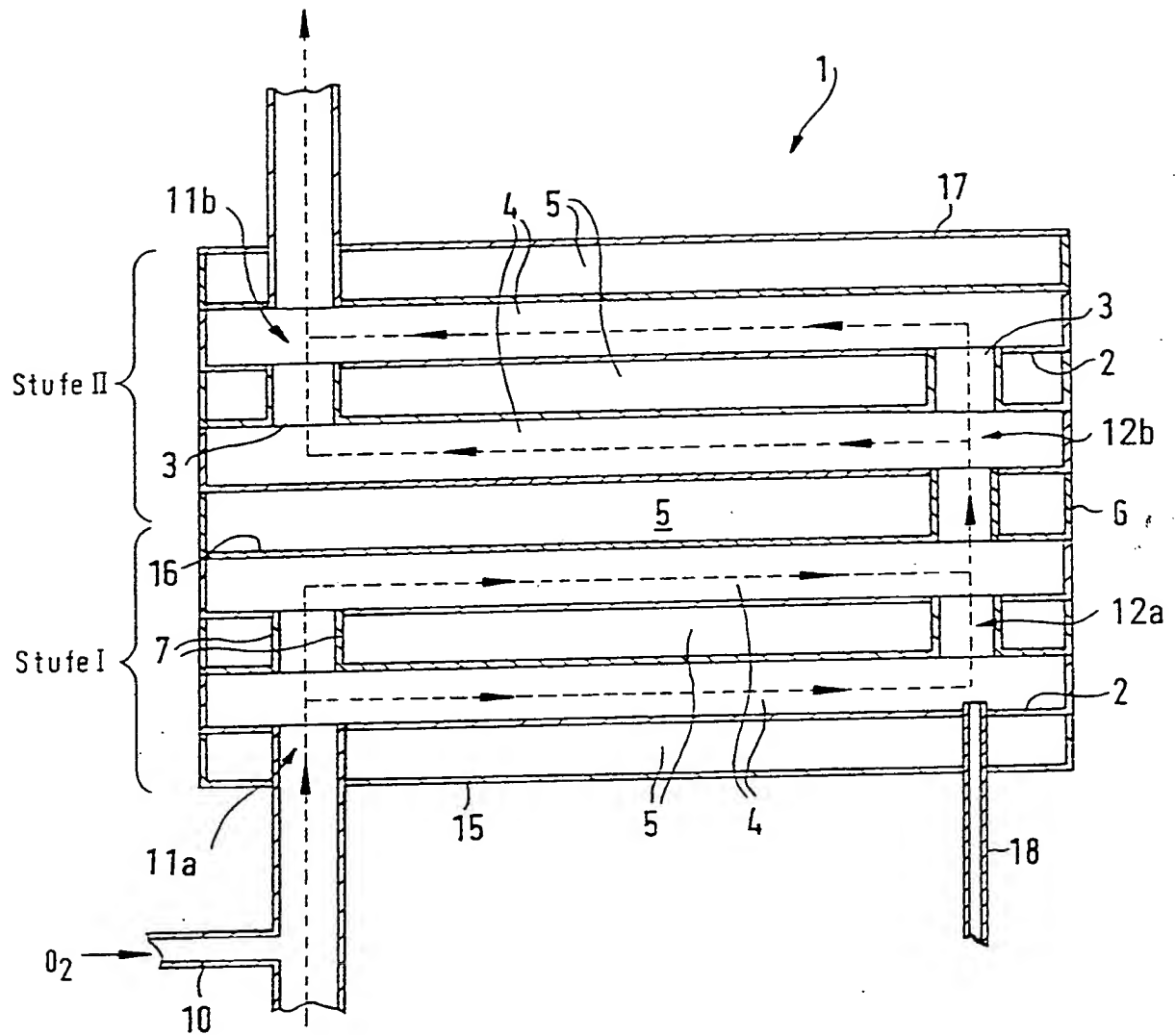


FIG. 2

428 Rec'd PTO 05 JUN 2000

THIS PAGE BLANK (USPTO)

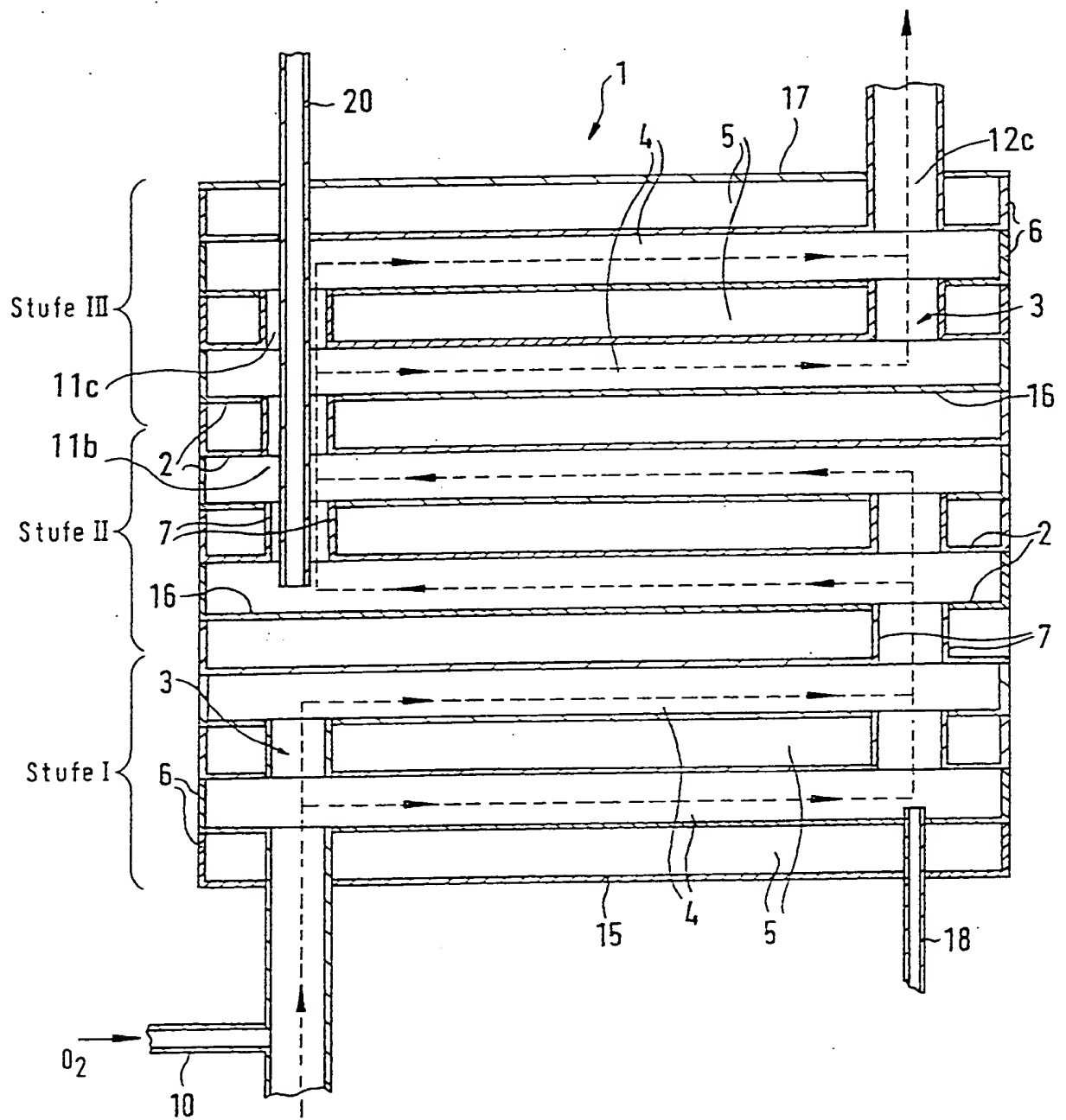


FIG. 4

THIS PAGE BLANK (USPTO)

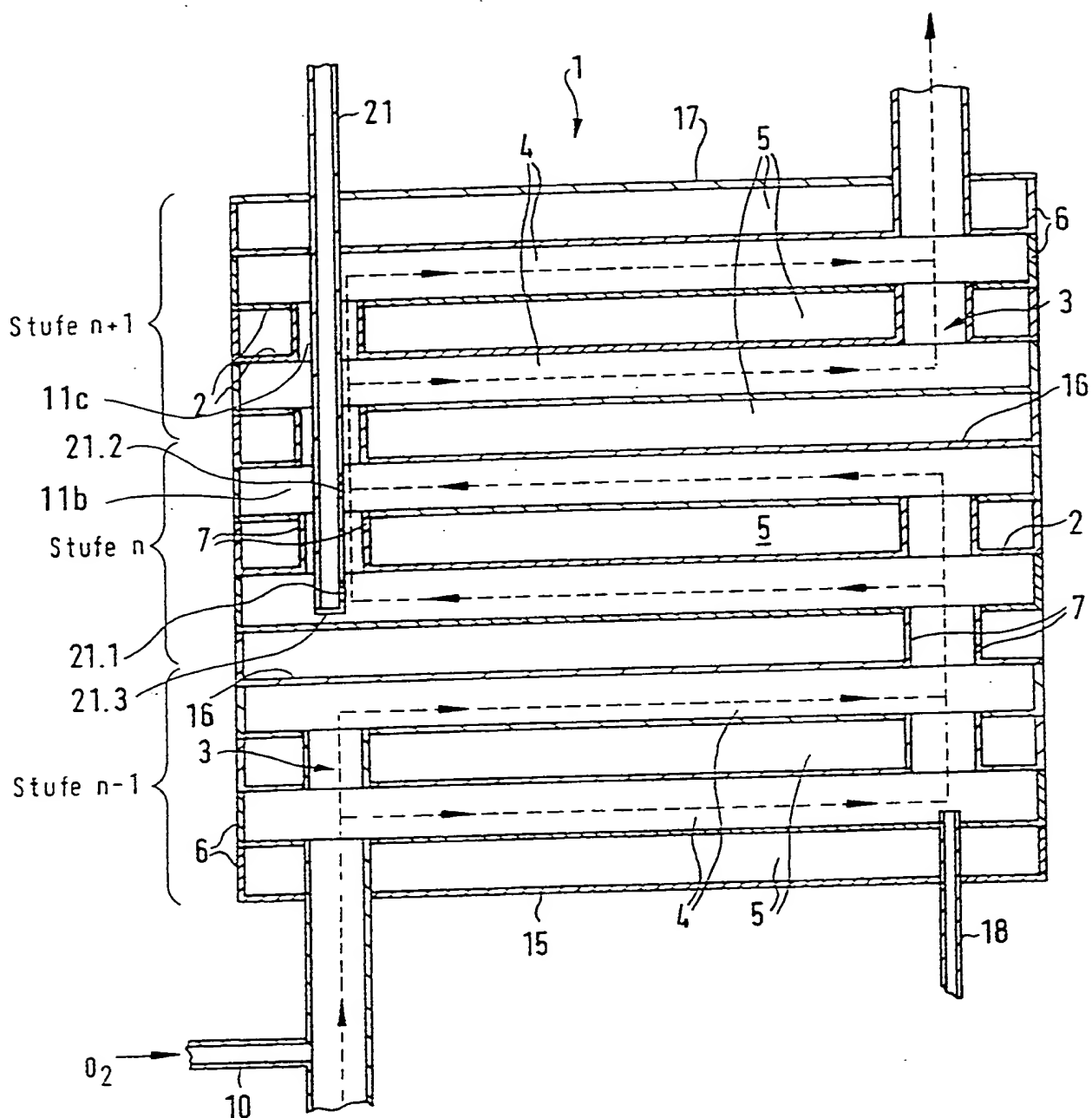


FIG. 6

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

01 July 1999 (01.07.99)

International application No.

PCT/EP98/07868

Applicant's or agent's file reference

27247/WO/1

International filing date (day/month/year)

03 December 1998 (03.12.98)

Priority date (day/month/year)

04 December 1997 (04.12.97)

Applicant

BRAUCHLE, Stefan et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

22 May 1999 (22.05.99)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

G. Bähr

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KOCHER, Klaus-Peter
DaimlerChrysler AG
FTP - C 106
D-70546 Stuttgart
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 01 July 1999 (01.07.99)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 27247/WO/1	
International application No. PCT/EP98/07868	International filing date (day/month/year) 03 December 1998 (03.12.98)

1. The following indications appeared on record concerning:

☐ the applicant ☐ the inventor ☒ the agent ☐ the common representative

Name and Address

KOCHER, Klaus-Peter
Daimler-Benz Aktiengesellschaft
FTP - C 106
D-70546 Stuttgart
Germany

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

0711/17 58 565

Facsimile No.

0711/17 58 292

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☒ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

KOCHER, Klaus-Peter
DaimlerChrysler AG
FTP - C 106
D-70546 Stuttgart
Germany

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

0711/17 58 565

Facsimile No.

0711/17 58 292

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

G. Bähr

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/555899

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

KOCHER, Klaus-Peter
Daimler-Benz Aktiengesellschaft
FTP - C 106
D-70546 Stuttgart
ALLEMAGNE

Eing.:

UT., 25. Juni 1999

z. Erledigung FTP/E FTP/P FTP/S

IMPORTANT NOTICE

Date of mailing (day/month/year)

17 June 1999 (17.06.99)

Applicant's or agent's file reference

27247/WO/1

International application No.

PCT/EP98/07868

International filing date (day/month/year)

03 December 1998 (03.12.98)

Priority date (day/month/year)

04 December 1997 (04.12.97)

Applicant

DBB FUEL CELL ENGINES GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

EP,US ✓

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

None

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 17 June 1999 (17.06.99) under No. WO 99/29621

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

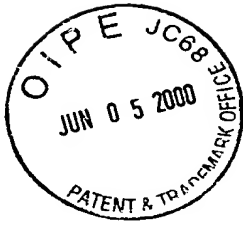
The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38



THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

09/555899

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 27247/WO/1	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 98/07868	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 3 Dezember 1998	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 4 Dezember 1997
Anmelder DBB Fuel Cell Engines Gesellschaft mit beschränkter Haftung et al		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).
2. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).
3. ☐ In der internationalen Anmeldung ist ein Protokoll einer Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz offenbart, die internationale Recherche wurde auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt,
 - ☐ das zusammen mit der internationalen Anmeldung eingereicht wurde.
 - ☐ das vom Anmelder getrennt von der internationalen Anmeldung vorgelegt wurde,
 - ☐ dem jedoch keine Erklärung beigefügt war, daß der Inhalt des Protokolls nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der eingereichten Fassung hinausgeht.
 - ☐ das von der Internationalen Recherchenbehörde in die ordnungsgemäße Form übertragen wurde.
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung
 - ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
 - ☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt.
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung
 - ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
 - ☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2(b) in der Feld III angegebenen Fassung von dieser Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Internationalen Recherchenbehörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen:
Abb. Nr. 2
 - ☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen.
 - ☒ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
 - ☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

0 / 555 899 T. 3

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

REC'D 02 DEC 1999

PCT

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 27247/WO/1	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/07868	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 03/12/1998	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 04/12/1997
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C01B3/58		
Anmelder DBB FUEL CELL ENGINES GMBH		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 10 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

I ☒ Grundlage des Berichts

II ☐ Priorität

III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit

IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung

V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen

VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 22/05/1999	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 30.11.99
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde: <div style="display: flex; align-items: center;"> <div> Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 </div> </div>	Bevollmächtigter Bediensteter Miebach, V Tel. Nr. +49 89 2399 8076 <div style="text-align: right;"> </div>

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlag des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

2-14 ursprüngliche Fassung

1,1a,15 eingegangen am 11/11/1999 mit Schreiben vom 09/11/0999

Patentansprüche, Nr.:

1-12 eingegangen am 11/11/1999 mit Schreiben vom 09/11/0999

Zeichnungen, Blätter:

1/8,3/8,5/8,7/8,
8/8 ursprüngliche Fassung

2/8,4/8,6/8 eingegangen am 11/11/1999 mit Schreiben vom 09/11/0999

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/07868

V. Begründung der Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Stand der Technik

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1 EP-A-0 776 861

D2 WO-A-97 25752

Diese Dokumente wurden im internationalen Recherchenbericht angegeben.

D1, das als nächstliegender Stand der Technik angesehen wird, offenbart ein Verfahren und eine Vorrichtung zur selektiven katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid. Bei der offenbarten Vorrichtung werden Platten mit Reaktionskammern und Wärmetauscherkammern abwechselnd aufeinandergestapelt. Die Zufuhr von Luft geschieht an den Stirnseiten der Reaktionsräume (Figur 2, Referenzzeichen 3).

D2 beschreibt eine mehrstufige Vorrichtung zur selektiven katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid, die aus mehreren, hintereinander gestapelten Platten besteht (Figur 1). Ziel der Erfindung in D2 ist eine leichte und gleichzeitig stabile Vorrichtung bereitzustellen. Die in der D2 offenbarten Vorrichtung unterscheidet sich apparativ von der beanspruchten Vorrichtung: es ist keine Trennplatte zwischen den Stufen vorhanden und die Reaktions- und Kühlräume sind parallel und nicht abwechselnd und senkrecht zum Reaktions- bzw. Wärmeaustauschstrom angeordnet. Die Vorrichtung zur Zufuhr von Luft zur nächsten Stufe führt in den Abführkanal der vorangehenden Stufe (Figur 1, Referenzzeichen 21).

2. Neuheit

Die vorliegende Anmeldung unterscheidet sich von D1, als daß die Vorrichtung zur Zufuhr des oxidierenden Gases zur nächsten Stufe in den Abführkanal für den Gasgemischstrom der vorangehenden Stufe führt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3. Erfinderische Tätigkeit

Die mit vorliegender Erfindung zu lösende Aufgabe kann darin gesehen werden, eine Vorrichtung zur selektiven katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid in einem wasserstoffreichen Gasgemischstrom mit einer vereinfachten Zuführung und Vermischung für das oxidierende Gas zu schaffen.

Die Lösung ist die Zufuhr des oxidierenden Gases zur nächsten Stufe im Abführkanal der vorangehenden Stufe (Referenzzeichen 18, 20, 21 oder 22 in den Figuren). Dadurch wird eine gute Homogenisierung ermöglicht, so daß keine Mischelemente mehr notwendig sind (D1: Figur 1, Referenzzeichen 8).

D2 beschreibt zwar die Zufuhr von Luft in den Abführkanal der vorangehenden Stufe (Figur 1, Referenzzeichen 21), allerdings ohne auf den Vorteil der verbesserten Vermischung und somit ein Einsparen von Mischelementen hinzuweisen. Für den Fachmann ist es, ausgehend von der Vorrichtung in D1, nicht naheliegend sie mit der in D2 offenbarten Zufuhr von Luft im Abführkanal zu kombinieren, da D2 nicht die Lösung des Problems angibt. Es liegt daher eine erfinderische Tätigkeit für die Ansprüche 1-12 vor.

THIS PAGE INTENTIONALLY LEFT BLANK

Vorrichtung zu selektiven katalytischen Oxidation von
Kohlenmonoxid

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur selektiven katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid in einem wasserstoffreichen Gasgemischstrom gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Eine Vorrichtung in Plattenbauweise, mit der der Kohlenmonoxidanteil im Produktgas eines Wasserdampfreformers verringert werden soll, ist aus der DE 195 44 895 C1 bekannt. Bei dieser Anordnung werden Platten mit Reaktionskammern und Wärmetauscherkammern abwechselnd aufeinandergestapelt. In jeder Platte sind jeweils 4 Durchtrittsöffnungen zur Zu- beziehungsweise Abfuhr des Gasgemischstromes beziehungsweise des Wärmeträgermediums vorgesehen. Um in jeder Stufe Luft mit unterschiedlichem Volumenstrom zuführen zu können, sind zusätzlich an den Stirnseiten der Platten mit den Reaktionskammern Bohrungen vorgesehen, durch die jeweils Luft in die Reaktionsräume zudosiert werden kann. Zur Verteilung der Luft sind jedoch zusätzliche Bauteile vorzusehen.

Weiterhin ist aus der DE 87 09 386 U1 eine Vorrichtung zum Beaufschlagen eines gasdurchströmten Reaktionsraumes mit einem zweiten Gas mit Hilfe einer in Strömungsrichtung des ersten Gases angeordneten Sonde bekannt.

Die WO-A-97 25752 beschreibt eine mehrstufige Vorrichtung zur selektiven katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid, die aus mehreren, hintereinander gestapelten Platten besteht.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Die gattungsgemäße EP-A-0 776 861 offenbart ein Verfahren und eine Vorrichtung zur selektiven katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid. Bei der offenbarten Vorrichtung werden Platten mit Reaktionskammern und Wärmetauscherkammern abwechselnd aufeinandergestapelt. Die Zufuhr von Luft geschieht an den Stirnseiten der Reaktionsräume.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, eine Vorrichtung zur selektiven katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid in einem wasserstoffreichen Gasgemischstrom mit einer

THIS PAGE BLANK (USPTO)

inneren Rohr 25 aus, vorzugsweise am unteren, offenen Ende oder durch radial angebrachte Öffnungen in der Rohrwand und wird in der Umlenkeinrichtung 25.2 umgelenkt, so daß der Sauerstoff zwischen Rohr 25.1 und äußerer Begrenzung der Umlenkeinrichtung 25.2 gegen den Strom des Gases im Kanal 12 strömt. Vorzugsweise wird der Sauerstoff in der Umlenkeinrichtung 25.2 durch eine Öffnung 25.3 in den Bereich des Kanals 12a geleitet, in dem die einzelnen Gasströme aus den Reaktionsräumen der vorangegangenen Stufe n zum Gesamtvolumenstrom zusammentreffen und in den Bereich des Zuführkanals für die folgende Stufe n+1 gelangen, so daß sich der Sauerstoff mit dem Gesamtvolumenstrom mischt, bevor sich der gemischte Gasstrom im Zuführkanal 12b auf die Reaktionsräume 4 in der folgenden Stufe n+1 aufteilt.

Die Umkehrvorrichtung 25.2 ist vorzugsweise ein in Strömungsrichtung des Sauerstoffs im inneren Rohr einseitig geschlossenes (25.4), das innere Rohr 25.1 im wesentlichen koaxial umgebendes Rohrstück oder eine vergleichbare Anordnung.

Verschiedene unterschiedliche Ausführungsformen der Sonden (18, 20, 21, 22, 25) können auch in einem einzigen Reaktor kombiniert verwendet werden.

Es ist auch möglich, eine Zudosierung des oxidierenden Mediums im Eingangsbereich vor der ersten Stufe des Reaktors durchzuführen. Dies ist vorteilhaft, wenn dem Reaktor ein anderer Reaktor, z.B. ein Reformer in Plattenbauweise oder ein Wärmetauscher, vorgeschaltet ist. Die Sonde zur Zufuhr des oxidierenden Mediums wird vorzugsweise in den Abstrom des vorgeschalteten Reaktors eingeführt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DBB Fuel Cell Engines GmbH
Stuttgart

Patentansprüche

1. Mehrstufige Vorrichtung (1) zur selektiven katalytischen Oxidation von in einem wasserstoffreichen Gasgemischstrom enthaltenem Kohlenmonoxid in Plattenbauweise, wobei
- alle Stufen in einem gemeinsamen Plattenstapel enthalten sind,
 - zwischen aufeinanderfolgenden Platten (2) jeweils ein mit Katalysator gefüllter Reaktionsraum (4) oder ein von einem Kühlmedium durchströmter Kühlraum (5) ausgebildet ist,
 - die Platten (2) Öffnungen (3) zur Ausbildung von Zu- beziehungsweise Abführkanälen (11-14) für die Reaktions- beziehungsweise Kühlräume (4, 5) aufweisen, und die Reaktions- beziehungsweise Kühlräume (4, 5) jeweils ausschließlich mit den Zu- und Abführkanälen (11-14) für den Gasgemischstrom beziehungsweise für das Kühlmedium in Strömungsverbindung stehen,
 - zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stufen (I, II) eine Trennplatte (16) ohne Öffnung für den Zuführkanal (11a) für den Gasgemischstrom angeordnet ist,
 - daß separate Vorrichtungen (10, 18) zur Zuführung von oxidierendem Gas in die erste und mindestens eine weitere Stufe (I, II) vorgesehen sind,
- dadurch gekennzeichnet,
- daß die Vorrichtung zur Zufuhr des oxidierenden Gases (18, 20, 21, 22) zur nächsten Stufe (n+1, II) in den Abführkanal (12a) für den Gasgemischstrom der vorangehenden Stufe (n, I) führt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß drei Stufen (III) vorgesehen sind, daß alle drei Stufen (I-III) als gemeinsamer Plattenstapel ausgebildet sind, daß zwischen der zweiten und dritten Stufe (II, III) eine weitere Trennplatte (16) ohne Öffnung (3) für den Zuführkanal (12b) für den Gasgemischstrom der zweiten Stufe (II) angeordnet ist, daß eine weitere Vorrichtung (20) zur Zufuhr des oxidierenden Gases zur dritten Stufe (III) vorgesehen ist, und daß die Vorrichtung zur Zufuhr des oxidierenden Gases (18) zur dritten Stufe (III) in den Abführkanal (11b) für den Gasgemischstrom der zweiten Stufe (II) führt.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung zur Zufuhr des oxidierenden Gases (18) als rohrförmige Sonde ausgebildet ist, die durch die Endplatte (15) oder durch die Endplatte (17) und den Zuführkanal (12b) der zweiten Stufe (II) in den Abführkanal (12) der ersten Stufe (I) geführt ist und dort endet.

4. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung zur Zufuhr des oxidierenden Gases (18) als rohrförmige Sonde ausgebildet ist, die durch die Endplatte (15) oder durch die Endplatte (17), den Abführkanal (12c) der dritten Stufe (III), die Trennplatte (16) zwischen der zweiten und dritten Stufe (II, III) und den Zuführkanal (12b) der zweiten Stufe (II) in den Abführkanal (12a) der ersten Stufe (I) geführt ist und dort endet.

5. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung zur Zufuhr des oxidierenden Gases (20) als rohrförmige Sonde ausgebildet ist, die durch die Endplatte (17) und entgegen der Strömungsrichtung des Gasgemischstromes durch den Zuführkanal (11c) der dritten

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Stufe (III) in den Abführkanal (11b) der zweiten Stufe (II) geführt ist und dort endet.

6. Vorrichtung nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,

daß die Vorrichtung zur Zufuhr des oxidierenden Gases (20) als rohrförmige Sonde ausgebildet ist, die durch den Zuführkanal (11a) der ersten Stufe (I) und die Trennplatte (16) zwischen der ersten und zweiten Stufe (I, II) in den Abführkanal (11b) der zweiten Stufe (II) geführt ist und dort endet.

7. Vorrichtung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

daß die Vorrichtung zur Zufuhr des oxidierenden Gases (18, 20, 21) als rohrförmige Sonde ausgebildet ist, die Austrittsöffnungen (21.1, 21.2) aufweist, welche an den Eintrittsorten der einzelnen Reaktionsräume (4) in den Abführkanal (11b) jeweils korrespondierend mit der Höhe des zufließenden Reformatstroms angeordnet sind.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,

daß mehrere Austrittsöffnungen (21.1, 21.2) radial um die Sonde (21) herum angeordnet sind.

9. Vorrichtung nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,

daß mehrere Austrittsöffnungen (21.1, 21.2) den Abführkanälen (12a) zugewandt sind.

10. Vorrichtung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

daß die Vorrichtung zur Zufuhr des oxidierenden Gases als rohrförmige, koaxiale Sonde (22) ausgebildet ist, wobei ein inneres Rohr (22.1) an dem der vorangegangenen Stufe (n) zugewandten Ende Austrittsöffnungen (23) in ein äußeres Rohr (22.2) aufweist und das äußere Rohr (22.2) an dem der

THIS PAGE BLANK (USPTO

nächsten Stufe (n+1) zugewandten Seite Austrittsöffnungen (24) in den Zuführkanal der nächsten Stufe (n) aufweist.

11. Vorrichtung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

daß die Vorrichtung zur Zufuhr des oxidierenden Gases als rohrförmige Sonde (25) ausgebildet ist, wobei ein inneres Rohr (25.1) an dem der folgenden Stufe (n+1) zugewandten Ende eine oder mehrere Austrittsöffnungen (25.4) in eine Umlenkeinrichtung (25.2) an dem der vorangegangenen Stufe (n) zugewandten Seite eine oder mehrere Austrittsöffnungen (25.3) in den Abführkanal (12a) der vorangegangenen Stufe (n) aufweist.

12. Vorrichtung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

daß das oxidierende Gas in den Bereich zwischen Abführkanal (12a) der vorangegangenen Stufe (n) und den Zuführkanal (12b) der folgenden Stufe (n+1) zugeführt ist, in dem Gasströme aus den Reaktionsräumen (4) zu einem Gesamtvolumenstrom vereinigt sind.

THIS PAGE BLANK (USPTO

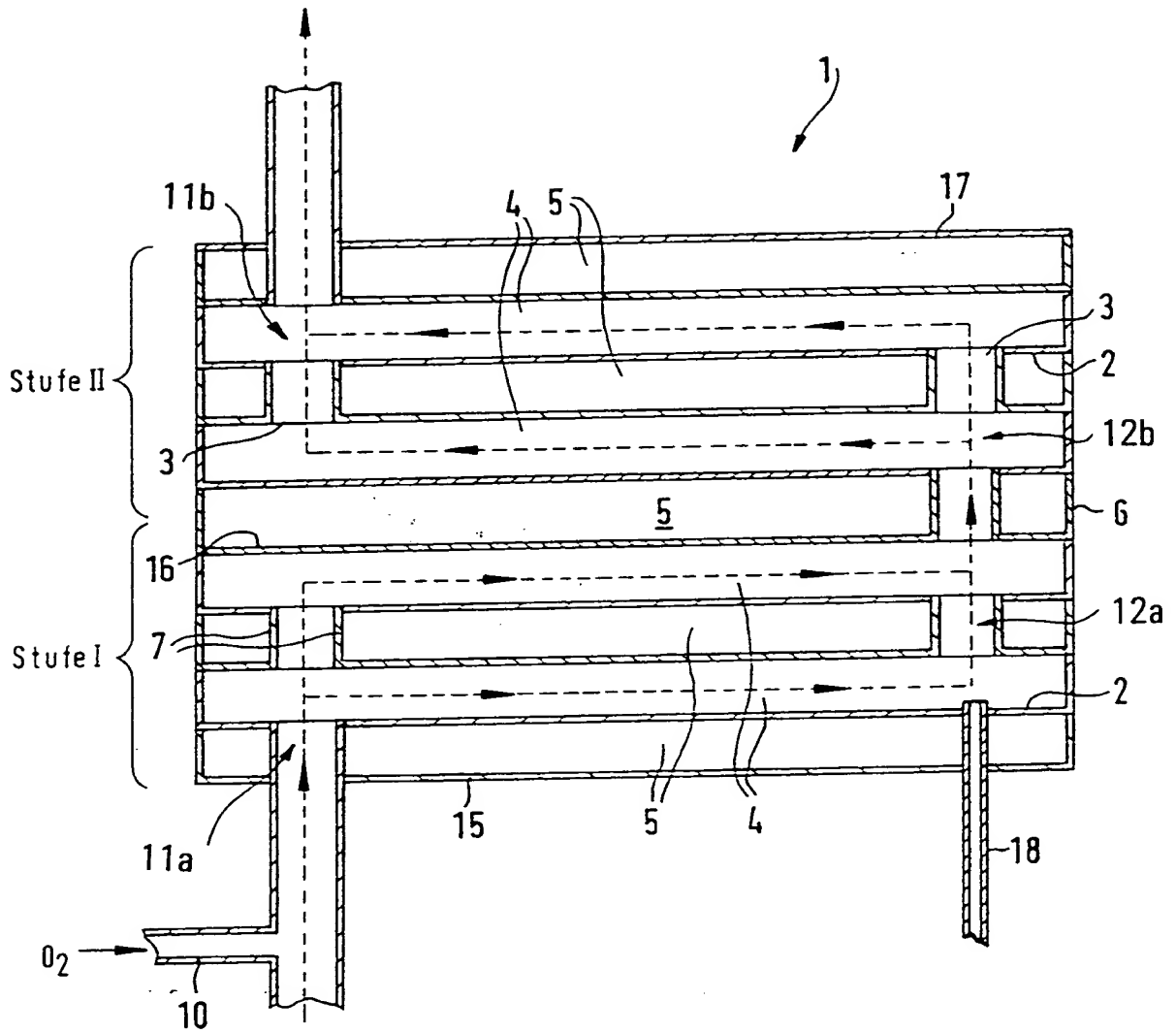


FIG. 2

THIS PAGE BLANK (USPTO,

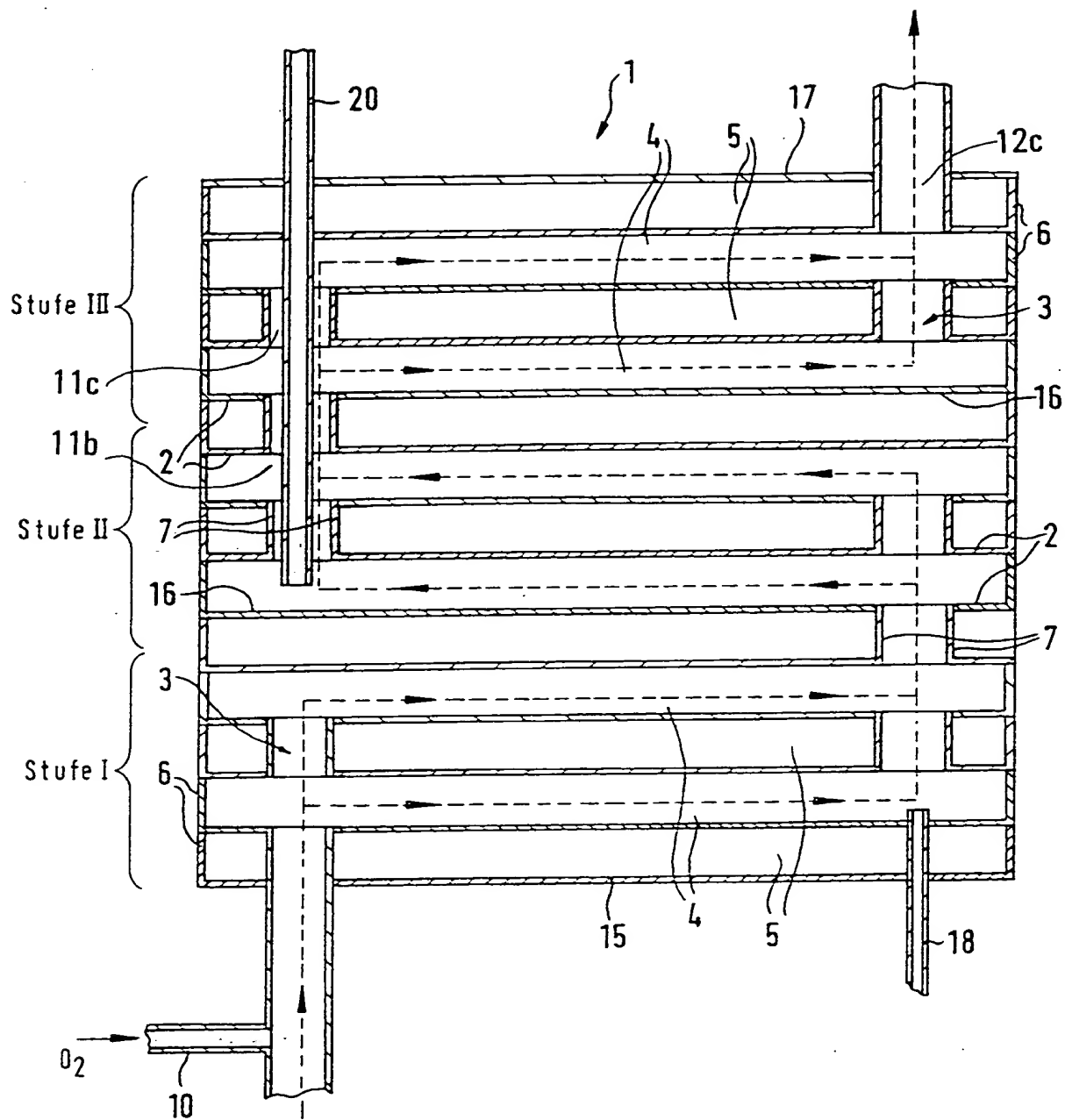


FIG. 4

THIS PAGE BLANK (USPTO)

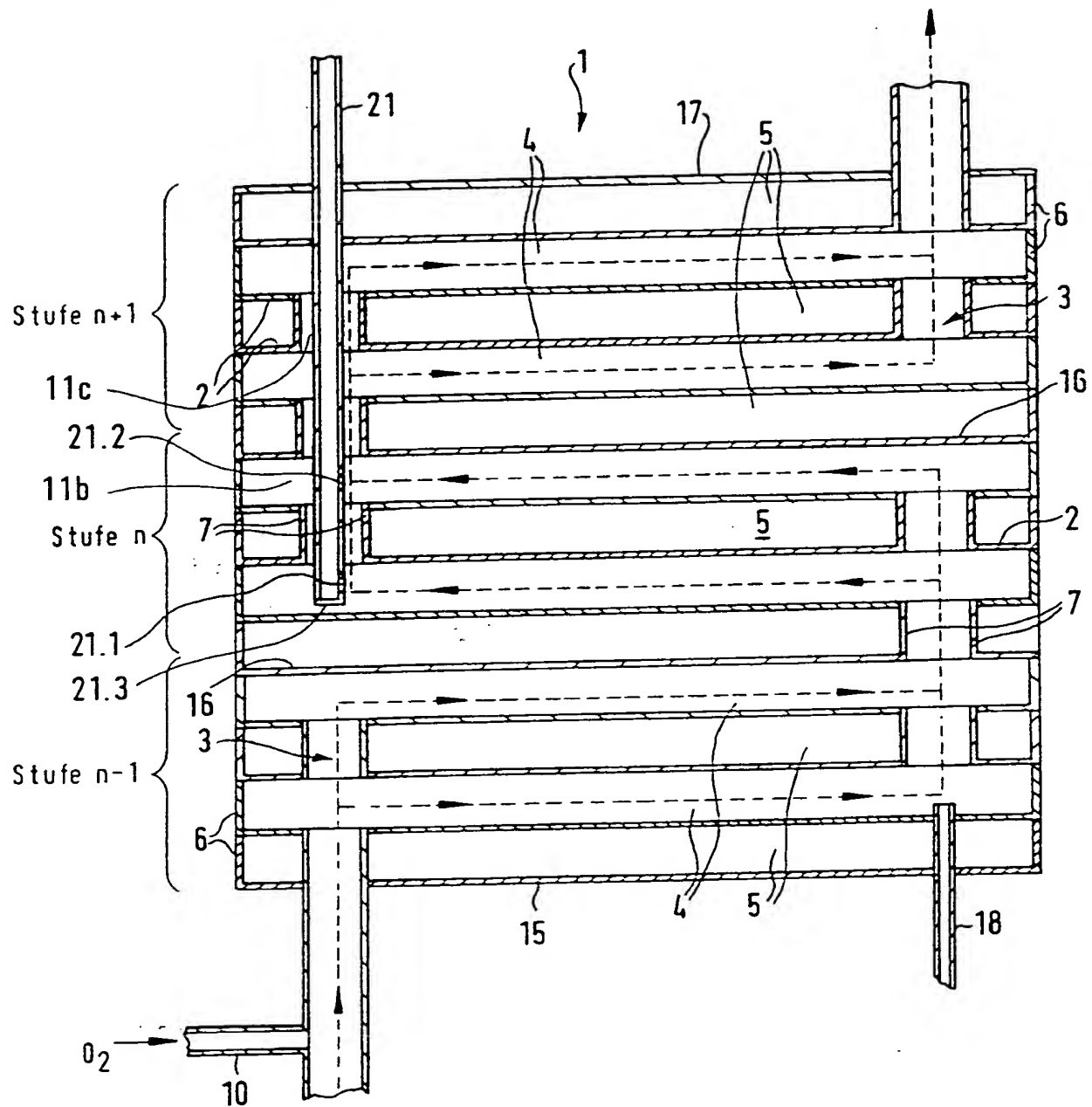


FIG. 6

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

1764

1700 1701
09/555899
Translation

Applicant's or agent's file reference 27247/WO/1	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP98/07868	International filing date (<i>day/month/year</i>) 03 December 1998 (03.12.98)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 04 December 1997 (04.12.97)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01B 3/58, C10K 1/34		
Applicant DBB FUEL CELL ENGINES GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>10</u> sheets.</p>		<p>RECEIVED FEB - 9 2001 1700 MAIL ROOM</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>		

Date of submission of the demand 22 May 1999 (22.05.99)	Date of completion of this report 30 November 1999 (30.11.1999)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP98/07868

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 2-14, as originally filed.
 pages _____, filed with the demand,
 pages 1, 1a, 15, filed with the letter of 09 November 1999 (09.11.1999),
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. 1-12, filed with the letter of 09 November 1999 (09.11.1999),
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/8, 3/8, 5/8, 7/8, 8/8, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig 2/8, 4/8, 6/8, filed with the letter of 09 November 1999 (09.11.1999),
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 98/07868

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Prior Art

This report makes reference to the following documents:

D1: EP-A-0 776 861

D2: WO-A-97 25752

These documents have been mentioned in the international search report.

D1, which is considered the closest prior art, discloses a method and a device for selective catalytic oxidation of carbon monoxide. In the disclosed method, plates are stacked alternately with reaction chambers and heat exchange chambers. Air is supplied at the front of the reaction chambers (Figure 2, reference sign 3).

D2 describes a multistage device for selective catalytic oxidation of carbon monoxide, said device consisting of several successively stacked plates (Figure 1). The goal of the invention in D2 is to provide a light, but also stable device. The device disclosed in D2 differs technically from the claimed device: there is no separating plate between the stages and the reaction and cooling chambers are parallel and not alternating and arranged vertically to the reaction or heat exchange

THIS PAGE BLANK (USPTO)

current. The device for supplying air to the next stage extends into the outlet canal of the preceding stage (Figure 1, reference sign 21).

2. Novelty

The present application differs from D1 in that the device for supplying the oxidizing gas to the next stage extends into the outlet canal for the gas mixture stream of the preceding stage.

3. Inventive Step

The problem to be solved by the present invention can be considered that of designing a device for selective catalytic oxidation of carbon monoxide in a hydrogen-rich gas mixture current with simplified supplying and mixing of the oxidizing gas.

The solution is that of supplying the oxidizing gas to the next stage in the outlet canal of the preceding stage (reference signs 18, 20, 21 or 22 in the figures). This enables good homogenization so that mixing elements are no longer necessary (D1: Figure 1, reference sign 8).

D2 describes the supplying of air in the outlet canal of the preceding stage (Figure 1, reference sign 21), however, without suggesting the advantage of improved mixing, thereby eliminating the need for mixing elements. It is not obvious for a person skilled in the art, proceeding from the device in D1, to combine that device with the feature of supplying air in the outlet canal as disclosed in D2, since D2 does not indicate the solution to the problem. Therefore, Claims 1-12 involve an inventive step.

THIS PAGE BLANK (USPTO)